UNIVERSITE DE NEUCHATEL INSTITUT DE GEOLOGIE

GEOCHIMIE DES EAUX DU KARST JURASSIEN

(Contribution Physico-Chimique à l'étude des altérations)

THESE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel

pour obtenir le grade de docteur ès sciences

par

JEAN-JACQUES MISEREZ

Ingénieur Chimiste diplômé

de l'Université de Neuchâtel

1974

1973

octobre

UNIVERSITE DE NEUCHATEL INSTITUT DE GEOLOGIE

GEOCHIMIE DES EAUX DU KARST JURASSIEN

(Contribution Physico-Chimique à l'étude des altérations)

THESE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel

pour obtenir le grade de docteur ès sciences

par

JEAN-JACQUES MISEREZ

Ingénieur Chimiste diplômé

de l'Université de Neuchâtel

1973

octobre

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Géochimie des eaux du karst jurassien, contribution physico-chimique à l'étude des altérations

de M. Jean-Jacques Miserez

UNIV. LEIDEN BIBL.

UNIVERSITÉ DE NEUCHATEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de Messieurs les professeurs

B. Kubler, D. Aubert, A. Burger, J. Fernandez et W. Stumm

autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 26 février 1974

Le doyen : Willy Form

Prof. W. Form

Publié avec l'aide de la République et Canton de Neuchâtel

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555009_0038

RESUME

Près de 700 échantillons d'eaux karstiques et apparentées ont été récoltés dans le Jura plissé helvétique et quelques régions voisines. Chaque prélèvement a fait l'objet d'une analyse chimique complète (plus de 20 paramètres) portant sur les ions majeurs et quelques mineurs, la matière organique globale, ainsi que sur les caractères physico-chimiques : T, pH, P CO_2, Eh, O_2 dissous, etc... Un soin particulier a été apporté à la méthodologie : mode et rythme de prélèvement, conservation des échantillons, fidélité des déterminations analytiques, pour lesquels de nombreux tests préalables ont été effectués.

Le bassin supérieur de l'Areuse (canton de Neuchâtel) a été choisi comme cadre principal de l'étude, dans le but de préciser l'évolution spatiale et temporelle du chimisme des eaux d'infiltration à travers l'ensemble du cycle karstique : atmosphère, sols, calcaires non saturés et nappe du Malm, jusqu'à l'exutoire. Les résultats sont traités à la lumière des données hydrogéologiques et géochimiques du bassin, en tenant compte des équilibres thermodynamiques dans les solutions aqueuses.

A partir d'un traitement statistique des données, le contenu chimique des eaux karstiques jurassiennes et son évolution peuvent être précisés, en fonction des données lithologiques. L'influence des rythmes saisonniers (température de l'air en particulier) et des variations de débit sur le chimisme des sources est analysée en détail. On débouche finalement sur un bilan de la dissolution karstique, pour tout niveau de l'infiltration et du transfert des eaux souterraines et pour chaque élément chimique.

Plusieurs problèmes importants sont abordés : influence des fluctuations piézométriques sur la dissolution de roches dolomitiques, déphasage entre duretés à la source et production de CO_2 biologique à la surface du bassin, intensités réciproques de la dissolution superficielle et de la dissolution profonde, rôle de l'eau de condensation.

La thermodynamique des solutions aqueuses peut être utilisée avec profit - moyennant certaines vérifications in situ et quelques essais complémentaires - pour expliquer les mécanismes de l'altération karstique. Trois systèmes physico-chimiques sont examinés de manière distincte :
- système $CaO - MgO - SrO - CO_2 - H_2O$
- système $Na_2O - K_2O - SiO_2 - Al_2O_3 - H_2O$
- système $FeO - Fe_2O_3 - CO_2 - O_2 - H_2O$

L'agressivité des eaux vis à vis des carbonates est contrôlée par l'anhydride carbonique. Une méthode nouvelle a été développée pour évaluer de façon comparative la pression partielle de CO_2 dans la phase atmosphérique et sa pression d'équilibre dans la phase aqueuse. Un inventaire détaillé sur la répartition du CO_2 dans le karst jurassien a été entrepris. Les indices de saturation vis à vis de la calcite, de la dolomite et autres carbonates et leur signification sont abondamment discutés. Le problème de la corrosion par mélange des eaux est soulevé et contesté.

La corrélation entre sodium et potassium, avec prédominance du premier sur le second est typique des eaux karstiques jurassiennes. Ce fait est mis en relation avec l'évolution des minéraux argileux. La limite de solubilité de la silice, conséquence directe de cette évolution, est aussi un phénomène propre aux eaux karstiques.

Une attention particulière est accordée au transport du fer à travers les sols et jusque dans les aquifères karstiques. La présence de précipités ferriques dans les eaux profondes est décrite et expliquée, sur la base

des équilibres thermodynamiques et en rapport avec la configuration géologique du bassin supérieur de l'Areuse.

Le rôle des substances humiques dans la dissolution karstique - mobilisation du calcaire - et dans le transport de certains ions (le fer par exemple) est étudié en détail.

ABSTRACT

Some 700 karst and related water samples were collected in the Swiss folded Jura and in some neighbouring regions. Each sample has undergone a complete chemical analysis (more than 20 parameters) referring to major and some minor ions, the global organic material and to the physico-chemical characteristics : T, pH, P CO_2, Eh, dissolved O_2, and others. Particular attention was given to the methods : mode and rhythm of sampling, conservation of samples, fidelity of the analytical determinations, for all of which numerous preceeding tests were made.

The superior basin of the Areuse river (canton of Neuchâtel) was chosen as the main place for the study, with the purpose of determining the evolution over a certain space and time of the chemical behaviour of infiltration waters through the whole karstic cycle : atmosphere, soils, unsaturated limestone layers and Malm aquifer unto the emergence. The results have been considered with regard to hydrogeological and geochemical data of the basin, taking also into account the thermodynamical equilibriums in aqueous solutions.

Starting from a statistical evaluation of the data, the chemical contents of Jura karst waters and its evolution may be determined in function of lithological data. The influence of seasonal rhythms (particularly air temperature) and of the variations in output on the chemical behaviour of the springs is analysed in details. One ends finally in a balance of karstic dissolution for each level of infiltration and transfer of subterranean waters and for each chemical element.

Several important problems are discussed : influence of piezometrical fluctuations on the dissolution of dolomitic rocks, phase difference between hardness at the spring and production of biological CO_2 at the basin's surface, reciprocal intensities of surface dissolution and profound dissolution, part of condensation water.

The thermodynamics of aqueous solutions can be usefully applied - on condition of some verifications in situ and some complementary tests - in order to explain the mechanisms of karstic alteration. Three physico-chemical systems are examined in a distinct manner :

- system $CaO - MgO - SrO - CO_2 - H_2O$
- system $Na_2O - K_2O - SiO_2 - Al_2O_3 - H_2O$
- system $FeO - Fe_2O_3 - CO_2 - O_2 - H_2O$

The aggressiveness of waters towards carbonates is controlled by carbon dioxide. A new method has been developed for the comparative evaluation of partial CO_2 pressure in the atmospheric phase and its equilibrium pressure in the aqueous phase. A detailed inventory of the distribution of CO_2 in the Jura karst has been drawn. The saturation indices towards calcite, dolomite and other carbonates and their significance are abundantly discussed. The problem of corrosion by mixing of waters is taken up and disputed.

The correlation between sodium and potassium with predominance of the first

against the second, is typical of the Jura karstic waters. This fact is put into relation with the evolution of clayey minerals. The limit of sol bility of silice which is a direct consequence of this evolution, is also a phenomenon peculiar to karstic waters.

Particular attention is given to the conveyance of iron through the soils and into the karstic ground waters. The presence of ferric precipitates i deep waters is described and explained on the basis of thermodynamic equi libriums and in relation with the geological configuration of the superic basin of the Areuse river.

The part of humic acids in the karstic dissolution - mobilization of lime tone - and in the conveyance of certain ions (iron for instance) is studi in details.

AVANT-PROPOS (Préface)

Dès notre adolescence, le monde des cavernes n'a cessé d'exercer sur nous un attrait presque fascinant, lequel n'est certes pas étranger à notre intérêt actuel pour le domaine des eaux souterraines karstiques. La réalisation de ce travail nous a permis, en quelque sorte, de concilier activité professionnelle et activité récréative, ce qui, il faut le dire, est bien rare de nos jours.

Au moment de soumettre nos résultats et réflexions à l'appréciation du jury, c'est pour nous un devoir agréable d'en remercier les membres :

- Monsieur le Professeur B.KUBLER, notre directeur de thèse, a bien voulu ouvrir les portes de son Laboratoire au parfait ignorant des Sciences de la Terre que nous étions. Par la suite, il a été pour nous un maître certes exigeant sur le plan scientifique, mais aussi un ami. Nous lui savons gré d'avoir souvent exigé de nous rigueur et sûreté dans l'argumentation, de nous avoir rendu attentif à maints aspects de cette étude qui tendaient à nous échapper.
- Monsieur le Professeur D.AUBERT, par les travaux importants qu'il a consacrés au relief karstique, est à l'origine de bien des thèmes de cette étude. Nous avons toujours trouvé en lui un maître accueillant et ouvert à la discussion.
- Monsieur le Professeur A.BURGER a amplement favorisé nos contacts avec nos collègues hydrogéologues. Nous avons bénéficié de sa grande expérience dans le domaine des eaux souterraines karstiques. Il a par ailleurs montré un intérêt constant à l'avancement de nos travaux.
- Monsieur le Professeur J.FERNANDEZ nous a prodigué, dès le début de nos études d'ingénieur chimiste, un grand nombre d'enseignements. Ses connaissances dans le domaine de la physico-chimie et son ouverture d'esprit pour les problèmes qui nous préoccupent nous ont été fort utiles. M. Fernandez, en particulier, a relu avec beaucoup d'attention, la partie chimique de notre manuscrit.
- Monsieur le Professeur W.STUMM a été pour nous un guide très précieux par l'entremise de ses importants travaux dans le domaine de l'hydrochimie. Son ouvrage "Aquatic Chemistry" a été, en particulier, un instrument de travail de première main. Nous lui savons gré de l'honneur qu'il nous fait en acceptant de nous lire attentivement.

Nous remercions aussi Monsieur le Professeur J.-P.SCHAER, directeur de l'Institut de Géologie au moment où nous y avons débuté. Il a ainsi

permis qu'une nouvelle discipline (l'hydrogéochimie) soit abordée à Neuchâtel.

Nous tenons, par ailleurs, à relever l'excellent esprit de collaboration et d'émulation scientifique que nous avons trouvé à l'Institut de Géologie. Nous ne saurions citer ici toutes les personnes, amis et collègues, ayant permis, d'une manière ou d'une autre, l'achèvement de ce travail. Vouloir les nommer tous, serait en oublier d'autres ! Nous avons, en particulier, confronté à maintes reprises nos idées avec celles de nombreux auteurs de l'Institut qui sont cités dans le texte et la bibliographie.

Nos remerciements vont, en outre, aux personnes suivantes :

- Mme I.BEURET, Mlles C.-L.HASLER et F.ROSSELET ont accompli pour nous un certain nombre de travaux de laboratoire.
- MM. G.CHENAL, des Services Industriels du Locle, et J.-M.FRAUTSCHI, de l'Institut de Géologie, ont participé à la récolte d'échantillons en forages.
- M. R.STETTLER nous a ouvert les portes du Laboratoire de la Ville de Neuchâtel.
- M. Dr. M.HAUSERMANN, de la Fabrique de Tabac Réunies, a bien voulu nous aider à résoudre certains problèmes de matériel, au début de nos travaux.
- M. Y.BOUYER nous a initié à la technique d'absorption atomique.
- M. P.-A.ESCHLER, de l'Hôpital des Cadolles, nous a aidé à appliquer l'électrode P CO_2 à nos problèmes.
- M. R.GIGON, bibliothécaire de la Société Suisse de Spéléologie, a grandement facilité nos recherches bibliographiques.
- M. M.MONBARON, de l'Institut de Géologie, a bien voulu relire notre manuscrit avec attention et nous faire part de ses suggestions.

Finalement, nous rendons un hommage plus spécial à nos collègues et amis spéléologues, tant de la Société Suisse de Spéléologie que de l'étranger. Sans eux, une bonne part de ce travail ne serait pas, ni dans l'esprit, ni dans le contenu.

SOMMAIRE (Table des matières)

AVANT-PROPOS (Préface)..... Page 1
SOMMAIRE (Table des matières) 3
INTRODUCTION 8

Chapitre premier
GENERALITES 11
1. BUTS DE L'ETUDE 11
2. CADRE REGIONAL : LE KARST JURASSIEN 12
2.1. Géographie et formes marquantes du relief 13
2.2. Climat et couverture végétale 14
2.3. Géologie 17
2.4. Hydrologie 19
2.5. Phénomènes karstiques 22
2.6. Activité humaine 25
2.7. Autre exemple cité : un karst alpin 26
2.7.1. Présentation du massif des Sieben Hengste (Eriz, BE) 26
3. ENVIRONNEMENT GEOCHIMIQUE 29
3.1. Atmosphère 29
3.2. Sols 30
3.3. Substratum rocheux 31
3.4. Influence de l'activité humaine 31
4. CADRE PHYSICO-CHIMIQUE 32
4.1. Systèmes en équilibre thermodynamique 34
4.1.1. Anhydride carbonique comme facteur de contrôle 36
4.1.2. Bases échangeables comme facteur de contrôle 39
4.1.3. Oxygène dissous comme facteur de contrôle 40
4.1.4. Substances humiques comme facteur de contrôle 42
4.2. Systèmes non équilibrés 43

Chapitre 2
METHODOLOGIE 46
1. PRELEVEMENTS 46
1.1. Lieu et fréquence 46
1.1.1. Prélèvements systématiques 46
1.1.2. Prélèvements occasionnels 48
1.2. Mode et conservation 50

2. ANALYSES..... Page 62
2.1. Paramètres observés 62
2.2. Méthodes 63
2.3. Fidélité 71
3. EXPRESSION DES RESULTATS 77
3.1. Terminologie chimique 77
3.2. Rappel statistique 79

Chapitre 3
CONTENU CHIMIQUE DES EAUX KARSTIQUES JURASSIENNES 81
1. CARACTERE GENERAL 81
1.1. Charge solide et charge dissoute 81
1.2. Nature et importance des ions en solution 86
1.2.1. Rôle de la force ionique 91
1.2.2. Activités 93
2. TENDANCES REGIONALES OBSERVEES AUX EXUTOIRES 95
2.1. Rôle du climat, lié à l'altitude des bassins d'alimentation 97
2.2. Rôle de l'environnement géochimique 98
2.3. Rôle des systèmes d'écoulement souterrains 99
3. DE L'ATMOSPHERE A L'EXUTOIRE 101
3.1. Présentation du bassin supérieur de l'Areuse et du bassin de la Noiraigue 101
3.2. Eau atmosphérique 105
3.3. Infiltration dispersée 108
3.3.1. Sols sur calcaire 108
3.3.2. Calcaires non saturés 108
3.4. Infiltration ponctuelle 113
3.4.1. Fossés de drainage et pertes sur tourbières 113
3.4.2. Autres ruisseaux superficiels et pertes 117
3.5. Nappe 117
3.5.1. Tendances générales 118
3.5.2. Nappe superficielle et nappe profonde 124

Chapitre 4
ORIGINE DU CONTENU CHIMIQUE 128
1. CORRELATIONS 128
1.1. Présentation des matrices de corrélations 128
1.2. Signification et cohérence des associations - Gîtes minéraux 128

2. NIVEAUX ET MODES DE DISSOLUTION..... Page 144
2.1. Niveau de dissolution maximum 144
2.2. Dissolution aux abords des grandes excavations karstiques 147
2.2.1. Dissolution par condensation 147
2.3. Influence des modifications durables du climat 152

Chapitre 5
VARIATIONS DANS LE TEMPS 154
1. VARIATIONS A L'ECHELLE JOURNALIERE 154
1.1. Crue et décrue 154
1.1.1. Eaux superficielles 157
1.1.2. Emergence temporaire 158
2. VARIATIONS A L'ECHELLE ANNUELLE 159
2.1. Rôle de la température atmosphérique 160
2.2. Rôle du débit 171
2.3. Lessivage dû au battement de la nappe : exemple du magnésium 178

Chapitre 6
EVALUATION DE L'ABLATION KARSTIQUE 193
1. MATIERE EXPORTEE ANNUELLEMENT PAR LES SOURCES DE L'AREUSE ET DE LA NOIRAIGUE 193
1.1. Méthodes de calcul 193
1.2. Résultats 198
2. ALTERATION SUPERFICIELLE ET ALTERATION PROFONDE 201

Chapitre 7
AGRESSIVITE DES EAUX VIS A VIS DES CARBONATES 203
1. APPROCHE DU SYSTEME CO_2 - H_2O - CARBONATES 203
1.1. Etat actuel des recherches 203
1.2. Renvoi bibliographique 204
1.3. Méthodes de résolution 204
2. REPARTITION DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE 205
2.1. Variation du CO_2 dans l'atmosphère 205
2.1.1. Atmosphère libre 205
2.1.2. Atmosphère souterraine 208
2.2. Variation du CO_2 dans la phase aqueuse 209
2.2.1. P CO_2 mesurée et P CO_2 d'équilibre 209
2.2.1.-1. Corrélation P CO_2 mesurée - P CO_2 calculée 210

2.2.2. Gamme des eaux karstiques du Jura..... Page 212
2.2.2.-1. Tendances générales des pressions d'équilibre 212
2.2.2.-2. Evolution verticale des pressions mesurées : exemple du bassin supérieur de l'Areuse 215
2.3. Comportement à l'interface atmosphère - eau 218
2.3.1. Distribution des rapports de P CO_2 dans les phases aqueuse et atmosphérique 218
2.3.2. De l'incrustation 219
2.3.3. Quelques exemples de configurations 220
3. EAUX AGRESSIVES ET EAUX INCRUSTANTES 221
3.1. Approche graphique 221
3.1.1. Diagramme de TILLMANS 222
3.2. Tests d'agressivité 225
3.2.1. Evolution et vitesse de la mise à l'équilibre 228
3.2.2. Le problème de la corrosion par mélange des eaux 231
3.3. Indices de saturation vis à vis des carbonates de calcium et magnésium 233
3.3.1. Définitions et calculs 233
3.3.2. Concordance des diverses méthodes 240
3.3.3. Application au bassin supérieur de l'Areuse 241
4. ROLE DES SUBSTANCES HUMIQUES 247
4.1. Définition du terme "acide humique" et comportement 247
4.2. Expérimentation 249
4.3. Part du calcium lié aux humates dans les eaux jurassiennes 252

Chapitre 8
AGRESSIVITE DES EAUX VIS A VIS DE LA PHASE SILICATEE 256
1. SYSTEMES Na_2O - RESP. K_2O - SiO_2 - Al_2O_3 - H_2O 256
1.1. Hypothèses de travail 256
1.2. Relations et diagrammes d'équilibre 258
1.3. Séquences d'altération des eaux karstiques 260
2. COHERENCE DES IONS ALCALINS EN SOLUTION 262
2.1. Rapport et corrélation sodium - potassium 262
2.2. Concordance avec les données théoriques 264
3. LIMITE DE SOLUBILITE DE LA SILICE 267
4. SYSTEMES CaO - RESP. MgO - SiO_2 - Al_2O_3 - H_2O 269

Chapitre 9
PERSISTANCE DU FER EN SOLUTION 271
1. SYSTEME FeO - Fe_2O_3 - CO_2 - O_2 - H_2O 271

1.1. Rappel théorique..... Page 271
1.2. Diagrammes d'équilibre 272
1.3. Valeurs et limites des applications 275
2. LIMITE DE SOLUBILITE IMPOSEE PAR LES BICARBONATES 276
2.1. Rôle du pH 276
2.2. Interactions des précipitations entre calcite et sidérite 276
3. LIMITE DE SOLUBILITE IMPOSEE PAR L'OXYGENE DISSOUS 280
3.1. Oxygène dissous et potentiel d'oxydo-réduction 280
3.1.1. Notion de rH 282
3.2. Précipitation des hydroxydes de fer 284
4. ROLE DES SUBSTANCES HUMIQUES 286
4.1. Fer et facteurs biologiques 286
4.2. Stabilité comparée du fer dissous en présence et absence de substances humiques 286
4.2.1. Méthodologie et résultats 286
4.2.2. Interprétation et considérants théoriques 289
5. PRECIPITATIONS DU FER AU NIVEAU DE LA NAPPE 290
5.1. Observation du phénomène 290
5.2. Cause 291

Chapitre 10
CONCLUSIONS 294
1. CONCLUSIONS GENERALES 294
2. DEBOUCHE DES RECHERCHES 296
3. PERSPECTIVES D'AVENIR 297

BIBLIOGRAPHIE 300

INTRODUCTION

Justification

Dans son ouvrage "Introduction to Geochemistry", KRAUSKOPF (1967) relève, à juste titre - et il n'est certainement pas le seul à l'admettre - combien les sciences dites "de base" (chimie, physique, mathématiques) exercent un attrait sur la jeune génération des géologues. Le désir de donner aux choses un aspect plus quantitatif est certes à la base de ce nouveau courant. Mais en même temps, la difficulté que comporte une connaissance suffisamment approfondie de ces diverses sciences fait que rares sont les travaux où l'auteur maîtrise à la fois l'observation du terrain et celle du laboratoire. En d'autres termes, et pour le domaine qui nous intéresse ici, rares seront les chercheurs à formation véritablement polyvalente. Nous n'avons pas la prétention d'échapper à cette règle. Faisant partie de cette trop rare catégorie de chimistes attirés vers les Sciences de la Terre, nous sommes conscient de nos lacunes, dans le domaine de l'observation de terrain notamment. La présente étude est par conséquent abordée sous l'angle particulier de la physico-chimie. Cependant, il n'était pas dans notre intention de réaliser un travail en laboratoire, ni de rester "cloîtré" dans une sphère purement théorique. D'autres ont su le faire mieux et avant nous.

Dans le cadre d'une étude globale des altérations en pays calcaire, menée à l'Institut de Géologie de Neuchâtel, la tâche d'entreprendre la partie chimique des problèmes posés par les eaux karstiques nous a été confiée. Avec un mandat: celui de mener des observations "in situ" régulières et,si possible, systématiques.

Optique de la recherche

Deux remarquables ouvrages ont été consacrés à l'étude des systèmes CO_2 - H_2O - Carbonates. Leurs auteurs, SCHMITT (1955), puis ROQUES (1964) ont su démontrer combien la présence simultanée des trois phases gaz - liquide - solide assurait à l'étude un puissant intérêt physico-chimique. Les phénomènes et les lois qui régissent la formation, puis l'évolution des paysages karstiques sont tributaires de ce système. Rien d'étonnant, dès lors, que nous ayons, comme il se doit, concentré notre effort dans cette direction. Cepen-

dant, et contrairement à la plupart des travaux centrés sur le karst, nous n'avons pas omis d'y adjoindre l'étude des éléments mineurs. En particulier les alcalins. Ils participent amplement à l'évolution de la phase dite "insoluble", notamment dans la formation des sols ; ils ont retenu toute notre attention. Il en a été de même pour le fer et les substances humiques, dont on verra tout l'intérêt par la suite. Sur un autre plan, les circonstances nous ont permis d'avoir un accès presque exceptionnel et complet aux eaux souterraines. D'une part un réseau d'observations hydrogéologiques suffisamment dense, d'autre part la pratique de l'exploration spéléologique pour observer le karst superficiel et la zone dénoyée, jusqu'au niveau de battement de la nappe.

L'évolution d'un karst dépend, en premier lieu, des évènements géologiques qui en ont façonné l'"image" originelle. Il s'agit là, en quelque sorte, de la préhistoire du karst, inscrite toute entière dans la stratigraphie et la tectonique du massif, dans la nature pétrographique et géochimique du substratum rocheux aussi. Nous laissons à d'autres le soin d'en examiner la signification, exception faite, bien sûr, de la nature du stock de matière disponible, dont nous aurons à tenir compte. En second lieu, la vitesse de l'érosion superficielle et profonde est intimement liée aux grandes modifications de climat. Ces problèmes sont à la base des pérégrinations d'un CORBEL par exemple. Pour cet auteur, comme pour BIROT et BOEGLI (in AUBERT, 1967), le rapport des corrosions superficielles et profondes dépend avant tout de la température. Celle-ci contrôle aussi, bien sûr, la nature de la couverture quaternaire et, au niveau du sol, l'intensité de l'activité biologique. C'est, en quelque sorte, ce que nous pouvons observer à l'échelle d'un cycle saisonnier. Les rythmes météorologique et biologique "impriment" l'évolution actuelle du karst. La mesure quantitative de ces phénomènes est à la base de notre travail. A une échelle du temps plus restreinte enfin, les grands mécanismes cinétiques mis en lumière au laboratoire peuvent être vérifiés sur le terrain, en une observation quantitative de détail.

Le choix régional

Le Jura sert donc de cadre à cette étude. Le Jura plissé central plus précisément, en particulier les hautes vallées karstiques du Jura neuchâtelois. Ce choix est dicté, à l'origine, par le programme de recherche concerté de l'Institut de Géologie. Il s'est révélé judicieux.

Concentrer ses efforts sur un territoire restreint, y établir des lois, puis tenter de les vérifier ailleurs est conforme à une démarche qui nous est chère. AUBERT (1969) a déjà adopté une attitude semblable dans son étude sur les "Phénomènes et formes du karst jurassien". Cependant, le caractère relativement évolué du karst de la région neuchâteloise (que nous discuterons par la suite) a rendu nécessaire plusieurs incursions dans les régions avoisinantes. C'est ainsi que, à la recherche des grands gouffres susceptibles de livrer de précieuses informations complémentaires, nous avons dirigé nos pas en direction des sommets jurassiens du canton de Vaud et vers les plateaux français externes à la chaîne. De même, l'intérêt que nous portons à l'exploration spéléologique d'un massif des Alpes calcaires (Sieben Hengste, BE) nous a incité à y prélever sporadiquement des échantillons d'eau. Nous verrons que les conditions - il s'agit d'un karst nu - y sont très différentes de celles observées dans le Jura.

Vues sous l'angle physico-chimique, nos observations locales sont néanmoins susceptibles d'apporter leur contribution à l'étude globale des phénomènes karstiques. Elles auront du moins le mérite de vérifier les schémas théoriques ou expérimentaux sur des eaux à matrice relativement complexe.

Chapitre premier

GENERALITES

1. BUTS DE L'ETUDE

Le contenu ionique des eaux karstiques provient de l'altération des calcaires et marnes jurassiens. Ce contenu n'est uniforme ni dans le temps, ni dans l'espace. Il s'agit d'en définir :

- les grandes tendances
- les causes
- les aboutissements.

En particulier, il s'agit de préciser, par des études nombreuses (cf. Rapport 1970 de l'Institut de Géologie à la Délégation Générale pour la Recherche Scientifique et Technique,* au sujet de l'Opération concertée : Altérations) :

- le niveau où s'effectue la dissolution optimale du substratum
- le niveau où s'équilibrent les divers systèmes thermodynamiques
- le rôle attribué aux diverses configurations locales du support et de la veine liquide
- la répercussion des grands facteurs climatiques et de leurs corrolaires sur la vitesse de l'ablation karstique
- l'interdépendance des diverses substances dissoutes, en particulier l'influence des éléments mineurs sur la matrice bicarbonatée.

Ce travail est conçu en deux phases :

- la première est sensée déboucher sur le bilan hydrogéochimique d'un bassin témoin; elle permettra de chiffrer l'importance de l'ablation karstique, dans les conditions propres au Jura
- la seconde se réfère aux lois de l'équilibre thermodynamique et se propose d'en vérifier les données "in situ".

Il est juste de signaler que quatre auteurs nous ont principalement guidé dans nos recherches. Ce sont :

- AUBERT (1967 et 1969) pour le support morphogénétique et l'idée de base de ce travail
- TRIPET (1972) pour mieux préciser les conditions de l'écoulement souterrain, en particulier dans le bassin supérieur de l'Areuse
- ROQUES (1959 à 1969) au sujet des mécanismes physico-chimiques de la corrosion
- GARRELS et al. (1967) et l'Ecole de Harvard pour la géochimie thermodynamique en général.

---

* DGRST

Finalement, notre schéma-type d'étude fut défini comme suit :

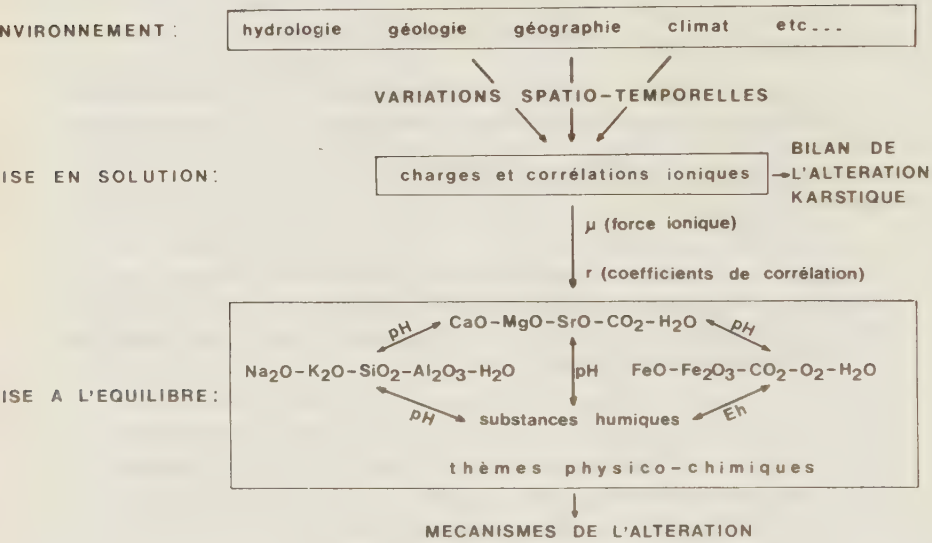


Figure 1. Schéma-type de l'étude

En conclusion, nous tenterons de montrer l'utilité de telles recherches. et leurs limites dans le domaine de la prospection des eaux souterraines. Y a-t-il, en particulier, possibilité de tirer profit d'une constatation que l'on peut faire a priori : les facteurs qui règlent les fluctuations de débit et ceux qui régissent les variations de l'équilibre dans la charge ionique des eaux sont les mêmes; ce sont : la pluviosité, la morphologie des bassins, la nature des roches et de la couverture, le niveau dans la nappe (cf. Rapport DGRST, 1970, loc. cit.).

2. CADRE REGIONAL : LE KARST JURASSIEN

La plupart des observations relatées dans ce travail ont trait au Jura suisse, à l'exception de son extrémité septentrionale. En outre, quelques'unes d'entre elles ont été glanées dans le Jura français voisin. Le Jura neuchâtelois a reçu une attention particulière, en raison des circonstances relatées plus haut.

2.1. Géographie et formes marquantes du relief

(réf : LELONG, 1957; ONDE, 1958; Dictionnaire encyclopédique Quillet, 1969; Grand Larousse encyclopédique, 1962; Carte nationale de la Suisse).

Situation sommaire

Le Jura est un système montagneux s'étendant surtout en France, en Suisse et se prolongeant par-delà le Rhin jusqu'en Allemagne SW. Il forme un contrefort des Alpes franco-suisses, dont il a la forme arquée et convexe à l'ouest. Le Jura suisse constitue l'arc interne de ce croissant long de 150 km et étalé sur 65 km, resserré vers le sud comme vers le nord. La partie qui nous intéresse est, par opposition au Jura tabulaire français, du domaine plissé. C'est ici que les formes du relief jurassien sont les plus typiques. De puissantes rides se dessinent avec une netteté saisissante, s'atténuant graduellement vers l'extérieur, en un relief plus adouci, marqué par des plateaux.

L'altitude des plus hauts sommets décroit légèrement du sud au nord. On a ainsi :

le Reculet : 1717 m, le Crêt de la Neige : 1718 m, la Dôle : 1677 m, le mont Tendre : 1679 m, le Suchet : 1588 m, le Chasseron : 1607 m, le Chasseral : 1607 m, le Weissenstein : 1396 m.

Formes marquantes du relief

Du SW au NE, soit, pour le secteur suisse, du canton de Vaud au canton de Berne, le relief est un bon exemple de l'évolution du modelé karstique. Un modelé qui, loin d'être "figé" (et contrairement à ce qu'affirmèrent beaucoup d'auteurs, repris par le Grand Larousse encyclopédique!), devrait s'achever par un nivellement général, ne laissant que quelques blocs de calcaire "témoins". AUBERT (1969) reconnait que le secteur de la vallée de Joux (Jura vaudois) représente la phase la plus jeune de cette évolution : la topographie suit fort bien les structures; on y assiste au début de l'aplanissement des voûtes anticlinales et à l'apparition des combes. Dans le Jura neuchâtelois, cet applanissement est déjà plus prononcé; de beaux bassins synclinaux (qui pourraient, à la rigueur, être qualifiés de poljés naissants) caractérisent les hautes vallées. Les Franches-Montagnes (Jura bernois) présentent à leur tour, pour des raisons locales aussi, un état de nivellement plus avancé, proche de la pénéplaine, sans

vallées d'érosion. La région de Moutier - Delémont (Jura bernois), enfin, constitue un stade plus avancé que celui du Jura neuchâtelois. La circulation de bassin à bassin n'y est plus souterraine pour l'essentiel : un système accentué de cluses commence à isoler de ces "îlots" rocheux dont il est parlé plus haut. L'érosion fluviale semble prendre le pas sur l'érosion karstique. Nous sommes ici à basse altitude. Sur l'extérieur, la région de Porrentruy (Haute Ajoie) est du domaine subtabulaire. Jusqu'à ce que la base marneuse des séries sédimentaires soit mise à jour dans chacun de ces secteurs, le climat et la couverture végétale - cause et conséquence des faits décrits ci-dessus - en accroîtront encore l'évolution différentielle.

2.2. Climat et couverture végétale

Précipitations

(réf : AUBERT, 1969; UTTINGER, 1949 et Observations de l'EDF, 1936 - 1965, in TRIPET, 1972).

De la partie orientale du département de l'Ain jusqu'au canton d'Argovie, la chaîne forme un axe de pluviosité maximum : presque toujours au-dessus de 1200 mm annuels. Cela est dû au fait que les vents humides et doux de l'Atlantique viennent buter de plein fouet sur le front des hauts sommets jurassiens. Sur ces sommets, le module pluviométrique annuel peut dépasser 2000 mm au SW de Vallorbe. Il diminue sensiblement en direction du NE, mais on enregistre encore 1700 mm au Chasseron. Sur les hautes vallées, à 1000 m d'altitude, les précipitations dépassent 1600 mm dans le Jura vaudois, diminuent jusqu'à 1400 mm dans le Jura neuchâtelois. Le Jura bernois, enfin, descend au-dessous de 1200 mm. En gros, les isohyètes sont tangents à la direction NW - SE, perpendiculairement à la chaîne. De part et d'autre de cette dernière, la répartition est dissymétrique : descente au-dessous de 1000 mm vers le Plateau suisse, stabilisation au-dessus de 1000 mm sur les hauts plateaux franc-comtois. Ces précipitations se répartissent à peu près uniformément durant les 12 mois. Le nombre des jours à précipitations approche de 180. Vers 1000 m d'altitude, 30 % des précipitations se font sous forme de neige. La durée d'enneigement y est de 3 à 4 mois environ. A la fonte, la quantité d'eau écoulée de cette réserve nivale influence considérablement

les bilans. Cette durée d'enneigement varie passablement avec l'altitude. L'influence de la forêt est sensiblement marquée. Pour plus de renseignements à ce sujet, on consultera TRIPET (1972).

Température de l'air

(réf : AUBERT, 1969; Annalen der schweizerischen meteorologischen Zentralanstalt).

La température moyenne annuelle est de 2,7° C au Chasseron, 4,2° C à La Brévine, 6,4° C à La Chaux-de-Fonds (env. 1000 m d'altitude), 9,1° C à Neuchâtel (pied du Jura, alt. env. 500 m) et 8,2° C à Porrentruy (alt. env. 450 m), extrémité NE de la région observée. Souvent, janvier est le mois le plus froid. La température moyenne y descend au-dessous de 0° C à peu près partout; à La Brévine et dans d'autres bassins fermés, des froids extrêmes sont enregistrés, qui vont au-dessous de -30° C certains jours. Juillet est régulièrement le mois le plus chaud : autour de 15,3° C à La Chaux-de-Fonds, 18,4° C à Neuchâtel et 10,3° C au Chasseron. Nous examinerons plus en détail, par la suite, l'influence primordiale des cycles de températures atmosphériques sur la production du CO_2 biologique et la teneur des eaux en bicarbonates. AUBERT (loc. cit.) souligne combien ces conditions sont favorables à la dissolution. Uniformément humide et tempéré froid, ce climat serait assimilable à ce que CORBEL (1964, in AUBERT, loc. cit.) décrit comme étant le plus favorable au paroxysme karstique dans les zones océaniques. L'écoulement supplante nettement l'évaporation; il atteint 71 % dans le bassin de l'Areuse (BURGER, 1959, in AUBERT, loc. cit.).

Sol et couverture végétale

(réf : WEGMULLER, 1966, in GRAF, 1971; RICHARD, 1964, 1965, in TRIPET, 1972; idem que sous 2.1.).

"La nature de la couverture végétale est l'un des facteurs du cycle hydrologique" (TRIPET, 1972, p : 23). Du cycle hydrogéochimique aussi. A plus forte raison, la présence ou l'absence de sol est déterminante. Parlant des vastes surfaces calcaires, AUBERT (1965, in AUBERT, 1969) fait état d'un "Jura pelouse" et d'un "Jura rocheux". Le premier, caractérisé par la continuité d'un sol épais, n'aurait pas été touché par la calotte glaciaire jurassienne; il se localise à l'est de la ligne Vallorbe - Pontarlier.

Le second est pratiquement dépourvu de sol, signe d'un décapage presque total par les glaciers locaux; il se localise à l'ouest de cette même ligne. Nous reprenons plus loin l'étude de la couverture quaternaire.

Dans le Jura central, la surface des bassins est occupée par des prairies et des pâturages, alternant avec des étendues forestières. RICHARD (1964, in TRIPET, 1972) a démontré comment le bétail pouvait transformer les forêts en pâturages boisés. Ce même auteur (RICHARD, 1964, 1965), ainsi que MOOR (1963), BURGER (1959), toutes références citées par TRIPET (loc. cit.), montrent des relations sans équivoque entre nature géologique et couverture végétale. Dans la région de La Brévine, forêts et pâturages boisés recouvrent les calcaires résistants du Jurassique, en particulier le Kimméridgien, affleurant sur les crêtes. Les terrains à vocation agricole ou sylvopastorale sont localisés sur la couverture quaternaire et sur les roches tendres ou facilement délitables (marnes et marno-calcaires jurassiques, crétacés et tertiaires). Les tourbières se développent sur les argiles quaternaires, au coeur des synclinaux. L'association la plus largement répandue sur l'ensemble du Jura est la Hêtraie à Sapin (Abieti - Fagetum). Cependant, à bien des endroits l'épicéa se met à dominer les autres espèces. Selon WEGMULLER (1966, in GRAF, 1971), cette colonisation s'est faite à partir des hauteurs, dès l'an 3000 av. J.C. Pour RICHARD (1965, in TRIPET, loc. cit.), la colonisation se poursuit, en raison des ravages causés aux hêtres et sapins par le bétail. De plus, le traitement sylvicole semble être favorable à l'épicéa. Le chêne est, en principe, confiné à des altitudes inférieures à 800 m .

Il n'est pas question de décrire l'ensemble des associations forestières propres au Jura. Des enclaves révèlent, en quelques endroits, les particularités du sous-sol. C'est le cas de la Pessière à Asplénium (Asplenio - Piceetum), souvent associée au Fagion (hêtre, sapin et érable). Elle se développe sur une mosaïque de blocs moussus émergeant du sol. Les sols argileux, gorgés d'eau - cela mérite d'être signalé - déterminent le développement de la Pessière à Sphaignes (Sphagno - Piceetum) et de la Sapinière à Prêle (Equiseto - Abietetum). On sait que dès l'an 1000 av. J.C., la limite supérieure de la forêt

redescend aux environs de 1400 à 1500 m, après avoir été à un maximum de 1600 m (WEGMULLER, 1966, in GRAF, loc. cit.). Signalons, en passant, que le Jura n'a pas échappé aux défrichements du Moyen Age. En gros, les forêts occupent plus du 1/3 de la surface générale et même 50 % de cette dernière dans les régions les plus élevées (Grand Larousse encyclopédique).

2.3. Géologie

Stratigraphie générale

(réf : AUBERT, 1969; MATHEY et SIMEONI, 1971a).

La stratigraphie du Jura central est caractérisée par les séries calcaires du Dogger, du Malm et du Crétacé. Les formations du Dogger peuvent affleurer, le plus souvent, au coeur des anticlinaux, profondément échancrés ou érodés. On leur attribue 200 à 250 m d'épaisseur. Niveaux marno-calcaires et calcaires y alternent. Celles du Malm occupent les plus vastes territoires; elles constituent la carapace de tous les anticlinaux et de la plupart des plateaux. On leur attribue 500 à 600 m d'épaisseur, dont 150 m de marnes et marno-calcaires argoviens à la base. Celles du Crétacé sont localisées au fond des synclinaux de la haute chaîne. Ce sont 150 à 200 m de niveaux marneux et calcaires alternés. Dans le fond des synclinaux, les remplissages tertiaires sont recouverts d'une couverture quaternaire parfois importante. Nous décrirons plus loin le comportement général des aquifères, en rapport avec la stratigraphie.

Tectonique

(réf : AUBERT, 1969).

Dans les grandes lignes, le relief jurassien calcaire est conforme à la structure (AUBERT, 1969). De l'intérieur vers l'extérieur, les mouvements orogéniques ont composé un faisceau d'anticlinaux et de synclinaux d'amplitude décroissante. On passe alors à une région de plateaux, vastes compartiments subtabulaires, articulés les uns aux autres par des plis étroits, entrecoupés de failles. Cette structure est sillonnée de décrochements qui, de part en part, marquent nettement la surface. AUBERT (loc. cit.) insiste sur le fait que le façonnement du relief s'est enclanché dès le début des déformations tectoniques . Les accidents tectoniques

secondaires nécessiteraient, à eux seuls, un long développement. Tous les auteurs s'accordent pour attribuer aux diaclases un rôle prépondérant dans l'érosion karstique. L'intersection de diaclases, en particulier, constitue une "prise" de choix à l'aggressivité. Notre expérience du domaine souterrain nous incite à insister sur ce point. KIRALY (1968, 1969 a et b), KIRALY et SIMEONI (1971), KIRALY, MATHEY et TRIPET (1971) ont consacré d'importants travaux à la fissuration. Ils ont en particulier démontré qu'il y avait une relation indéniable entre orientation des cavités karstiques, structure géologique et direction générale de l'écoulement des eaux souterraines. Les rôles réciproques des fissures de tension et de cisaillement y sont mis en évidence.

Sols et couverture quaternaire

L'étude pédologique des sols jurassiens est à peine ébauchée, du moins dans l'optique "altération". POCHON (thèse, en préparation) y consacre actuellement ses travaux à l'Institut de Géologie de Neuchâtel. Dans tout le Jura, les sols bruns (lessivés ou non) dominent. Les rendzines n'y sont que faiblement représentées, au contraire des sols humiques carbonatés. Dans les dépressions, on trouve des sols bruns hydromorphes; sur les tourbières, enfin, des sols organiques et des podzols de montagne (POCHON, communication orale). La nature et l'importance actuelle de ces sols découle, en premier lieu, des surfaces attribuées jadis aux glaciers. AUBERT (1969) distingue trois zones pédologiques dans l'ensemble :

- celle de l'occupation glaciaire rhodanienne, renfermant des éléments erratiques (nous jugeons opportun de signaler à ce propos les travaux trop souvent oubliés de VUILLE, 1963)
- la zone externe, dont la genèse n'a été influencée par aucun glacier
- celle occupée jadis par la calotte jurassienne, constituée de sols généralement jeunes (les anciens ayant été déblayés), totalement autochtones.

Cette dernière zone correspond au Jura rocheux défini plus haut. On peut admettre qu'en ce lieu l'étude des altérations a plus de chances d'être menée avec succès, hors de toute influence extérieure. AUBERT (loc. cit.) y voit trois types de sols :

- les rendzines, au squelette abondant et caractère basique prononcé
- les humus acides du type Mor, riches en débris végétaux et recouvrant les dalles calcaires compactes
- hors de toute classification officielle, les sols ocreux, à caractère homogène et très acide, de constitution pâteuse et sans squelette. Ils sont localisés dans les dépressions karstiques. POCHON (loc. cit.) en détermine la nature géochimique.

PORTMANN (1967) estime que l'étude des terrain meubles quaternaires est susceptible d'apporter de précieux renseignements lors d'investigations géologiques. Les travaux de CORBEL (1956, 1957, 1959, 1968) ont démontré que c'était le cas en karstologie. On consultera, en particulier, l'ouvrage de BARSCH (1969) sur la géomorphologie du Jura bernois central.

2.4. Hydrologie

Hydrologie générale

(réf : AUBERT, 1969).

Sur les aires anticlinales, l'écoulement superficiel du Jura est à peu près nul. L'infiltration diffuse y est immédiate. Des ruisseaux à parcours limité, parfois éphémère, prennent naissance dans les terrains meubles et imperméables qui occupent les fonds synclinaux des bassins fermés. Parfois des lacs s'y étalent. Dans tous les cas, une ou plusieurs pertes ponctuelles (emposieu) restituent cette eau à la nappe. En aucun cas, la surface topographique ne forme la ligne de partage des bassins-versants souterrains. La carte structurale des niveaux imperméables, de l'Argovien en particulier, illustre bien ce fait (KIRALY, 1969 c).

En principe, dans la partie interne du faisceau jurassien, les eaux s'écoulent vers les lacs du Plateau suisse, donc vers le Rhin. Le réseau hydrographique est conditionné par la structure, en ce sens que les cours d'eau suivent les vallées synclinales ou profitent des ensellements ou autres accidents tectoniques des anticlinaux pour y former des cluses et des canyons. Dans le Jura suisse, du SW au NE, les principales rivières tributaires de l'Aar, puis du Rhin sont : l'Orbe, l'Areuse et la Noiraigue, la Serrière et

le Seyon, la Suze. L'Aubonne et la Venoge font exception à cette règle en rejoignant le lac Léman. Sur l'extérieur du faisceau, les cours d'eau sont tributaires du Rhône, à l'exception de la Birse. Ce sont, en particulier : l'Ain en France, le Doubs - frontière franco-suisse sur une partie de son cours - et ses affluents, dont le Lison par l'intermédiaire de la Loue, l'Allaine en Ajoie, etc... La Birse, à l'extrémité NE de la région observée, reçoit en particulier la Sorne et se jette dans le Rhin. Ces cours d'eau ne respectent pas toujours les motivations d'ordre structural.

Au centre de la région observée (canton de Neuchâtel), l'Areuse évacue 38,4 l/s km^2 (bilan de 1970, sur 12 ans), la Noiraigue 30,7 l/s km^2 (mêmes données, de l'Annuaire hydrographique de la Suisse). Ces valeurs sont prises à l'exutoire de la réserve souterraine. En les comparant à celles de CORBEL (1967), on constate qu'elles sont en tout cas deux fois moins importantes que celles des Alpes. Le Hölloch, par exemple, évacue quelque 96 l/s km^2. Mais le bassin de réception compte moins de 10 km^2. Cette précision est importante, compte tenu de la relation inverse : l/s km^2 - superficie du bassin, généralement observée.

Ecoulements souterrains et nature des aquifères karstiques

(réf : TRIPET, 1972; MATHEY et SIMEONI, 1971 a).

Les facteurs hydrogéologiques jouent naturellement un rôle prépondérant dans cette étude, immédiatement après les facteurs physico-chimiques. Hélas, la répartition et le mouvement des eaux souterraines sont déterminés par un champ de facteurs pratiquement impossible à mesurer en tout point du volume considéré. Il en est de même pour le chimisme de ces eaux d'ailleurs (KIRALY, 1969, in TRIPET, loc. cit.). Plutôt que de s'attacher à la résolution de problèmes tels que la vitesse d'écoulement ou le volume d'eau gravitaire par rapport au volume roche + eau, par exemple, on reliera ces composantes à des facteurs plus simples : géologiques, climatiques, géomorphologiques. D'où le survol de ces derniers, effectué dans les sous-chapitres précédents.

Peu d'études hydrogéologiques complètes ont été menées dans le Jura. Dans le canton de Neuchâtel, l'infrastructure existante (équipement des bassins en piézomètres, proximité d'un centre de recherche, etc...) a permis de mieux définir certaines notions.

L'écoulement souterrain est assumé par un nombre restreint de larges chenaux karstiques et un important réseau de fissures anastomosées. Mais on ne peut exclure une perméabilité liée à une porosité de matrice (KUBLER, communication orale). La proportion des vides (dans la zone non saturée en tout cas) est très faible, au contraire de celle des Alpes et Préalpes calcaires. Tiré de MATHEY et SIMEONI (loc. cit.), le caractère des principaux aquifères karstiques du haut Jura neuchâtelois est :

dans le Crétacé : faibles fluctuations de la surface piézométrique (2 à 20 m); régime de variation saisonnier, en raison d'une petite surface alimentaire; faible perméabilité en grand; karstification des fissures plus réduite que dans le Malm

dans le Malm : importantes fluctuations de la surface piézométrique (70 à 90 m, 150 m dans certains cas); superposition de régimes saisonniers et épisodiques, avec réponse immédiate aux précipitations et décrue rapide; surface alimentaire plus étendue que pour le Crétacé et le Dogger; circulation par larges chenaux drainant un chevelu de petites fissures

dans le Dogger : fluctuations qui varient de cas en cas : 2 m dans des zones peu perméables, jusqu'à 30 m dans le cas contraire; tendances annuelles ou saisonnières à peu près nulles dans le premier cas, identiques à celles du Malm (avec reflet épisodique), mais amorties dans le second cas; perméabilité intermédiaire entre celles du Malm et du Crétacé; petites fissures surtout.

Nous émettons personnellement la remarque suivante : le comportement de ces aquifères est avant tout fonction de la différence d'altitudes entre surface topographique et surface piézométrique. Cette remarque est faite en vertu de conclusions ultérieures à ce chapitre.

Emergences

Le plus souvent , les émergences jurassiennes sont de type vauclusien. Dans le Jura subtabulaire, les plus spectaculaires d'entre elles jaillissent au fond des reculées, surplombées d'un beau porche classique (source du Lison, source de la Loue).

Ailleurs, elles surgissent tantôt d'une diaclase remontante (source de la Doux), tantôt sont diffusées à travers des éboulis (source de la Noiraigue, sources de Blanche-Fontaine). Impénétrables à l'homme dans la règle générale, certaines ont cependant pu être explorées en empruntant d'anciens réseaux supérieurs qui recoupent la rivière souterraine (Milandre). Parfois, des réseaux latéraux, temporairement actifs, ont permis la visite (source du Lison, par la grotte Sarrasine; cité par CHAUVE et DREYFUSS, 1971). Dans la région de Neuchâtel, les émergences les plus importantes, tributaires, en grande partie, de réservoirs du Malm, surgissent souvent à la limite du Séquanien et de l'Argovien marneux. Les variations du débit sont bien marquées, les crues de printemps importantes. Le rapport débit de crue - débit d'étiage est compris entre 50 et 100 (MATHEY et SIMEONI, 1971a).Avec une aire d'alimentation de 127 km^2, la source de la Doux (Areuse) a un débit annuel moyen de 4,88 m^3/s (débit annuel le plus bas : 2,46 m^3/s, le plus élevé : 7,08 m^3/s). Pour la Noiraigue, ces valeurs sont, respectivement : 68,4 km^2; 2,10 m^3/s (0,97 m^3/s, 3,01 m^3/s). (Annuaire hydrographique de la Suisse)

Du SW au NE, les températures des sources vont croissantes, inversément à l'altitude moyenne des bassins d'alimentation.

2.5. Phénomènes karstiques

Formes d'érosion superficielle

(réf : AUBERT, 1969; GEZE, 1973).

Une première remarque : les formes d'érosion superficielle (d'origine karstique) dépendent partiellement des phénomènes localisés à des niveaux plus profonds. C'est le cas des dolines, entre autres. Cette constatation - qui n'a certes pas la prétention de faire l'unanimité - n'a pas, ici, d'importance particulière. Il s'agit simplement d'être attentif à l'aspect simplificatif des têtes de chapitres choisies. Les manifestations les plus spectaculaires de l'érosion karstique superficielle sont, dans le Jura, situées sur les anticlinaux. En raison d'une évacuation déficitaire des résidus solides de la dissolution (AUBERT, loc. cit., p : 330), certaines formes sont cependant masquées ou gênées dans leur développement. Les dolines, nombreuses pourtant

sur les charnières anticlinales et le long des plans de diaclases, n'y sont que peu développées. Leur diamètre dépasse rarement quelques dizaines de mètres, sauf dans la région tabulaire. Les ouvalas peuvent atteindre le kilomètre de diamètre. Leur genèse ne s'explique pas obligatoirement par la coalescence de plusieurs dolines (AUBERT, loc. cit.). Les plus beaux d'entre eux, creusés sur des voûtes anticlinales, se trouvent dans la région du Marchairuz (Mont-Tendre). Une forme partiellement karstique et marquante du Jura plissé central est la combe anticlinale , caractérisée par l'affleurement de l'Argovien marneux au centre de la dépression. Les bassins fermés, de toutes natures, sont extrêmement nombreux et présentent des dimensions très variables. Consulter, à ce sujet, les cartes de JACOT-GUILLARMOD (1909). Plusieurs poljés synclinaux - ne répondant peut-être pas entièrement à la rigueur terminologique - sont visibles. Citons celui de la Vallée de La Brévine, de la Vallée de la Sagne et des Ponts (NW de Neuchâtel) et celui , bien plus modeste, de Bellelay (Jura bernois). Les lapiés sont rares sur le Jura pelouse. En revanche, ils prennent beaucoup plus de place sur le Jura rocheux. Mais, là encore, ils ont pris naissance et se maintiennent le plus souvent sous couverture. Les plus beaux d'entre eux servent de dallage au fond des ouvalas. Nous avons déjà signalé les cluses. Les synclinaux perchés peuvent parfois être isolés en véritables "blocs" calcaires, découpés par l'érosion karstique avoisinante. Les reculées et les vallées sèches ne sont pas rares. Dans le Jura subtabulaire, la différence d'altitudes entre surface topographique et niveau de base est faible. Cela détermine un certain nombre de manifestations karstiques inexistantes sur la haute chaîne. On peut citer, en particulier, l'exemple célèbre de la rivière souterraine de Haute Ajoie (région de Porrentruy), décrite par LIEVRE (1940). Les regards, dont un - le Creux-Genaz - sert de gouffre émissif, y sont sont assez fréquents.

Spéléologie

(réf : AUDETAT, 1961 à 1963).

Le Jura est une des régions du monde les mieux étudiées du point de vue spéléologique. Les publications ayant trait à leur description foisonnent. En Suisse, et dès 1870, DESOR (in AUDETAT, 1961 à 1963) ébauche une classification des différents types de cavités que l'on peut y trouver. Puis, vers 1920, les premières explorations importantes sont entreprises par des groupes isolés.

En 1939, la Société Suisse de Spéléologie (SSS) est fondée à Genève. Regroupant désormais la plupart des spéléologues évoluant dans notre pays, cette société a entrepris de publier un "Essai de classification des Cavernes de Suisse"(AUDETAT, loc. cit.), dont le premier ouvrage est consacré au Jura. Une reprise de détail est actuellement en cours, par cantons, sous le titre d'"Inventaire spéléologique". En France, après les travaux de FOURNIER (dès 1900), l'exploration des cavernes s'est systématiquement poursuivie. Parmi les innombrables travaux publiés, citons en un, consacré récemment à la région immédiatement voisine de la Suisse : " Inventaire spéléologique du Sud - Est du département du Doubs" (GIGON et MONNIN, 1966). En 1958, AUDETAT (1958) signale déjà 200 grottes et 381 gouffres sur l'ensemble du territoire jurassien des cantons de Vaud, Neuchâtel et Berne. Depuis lors, le nombre total des cavités a certainement été porté à quelque 800.

Le SW du Jura suisse (région du Mont-Tendre) se signale par l'extrême densité de ses cavités, des gouffres presque exclusivement. L'un d'entre eux - le gouffre du Petit-Pré de Saint-Livres - atteint la profondeur, exceptionnelle pour le Jura, de 426 m. Aucun de ces gouffres de la haute chaîne n'a permis de recouper une circulation souterraine. Aucune grotte importante n'a été reconnue à la base du massif, à l'exception de celle de l'Orbe souterraine (grâce à des plongeurs, il est vrai).

En direction du NE, le Jura rocheux fait place au Jura pelouse. Les données spéléologiques changent totalement. Nombreux sont encore les gouffres en certains endroits. Mais aucun d'entre eux n'atteint une profondeur respectable. A une exception près, le Jura neuchâtelois ne recèle aucune "baume" dépassant 100 m de profondeur. Ici encore, nulle circulation souterraine n'est recoupée. En revanche, au pied des massifs, plusieurs grottes présentent un réseau actif ou semi-actif. Citons les grottes de Covatannaz (VD), la grotte de la Cascade (Môtiers, NE), la Baume de Longeaigue (Buttes, NE). Toutes ces cavités atteignent un développement de l'ordre du km . Dans la Vallée de La Brévine, une prospection méthodique (TRIPET, 1972) n'a révélé que des cavités de faible profondeur (quelques dizaines de mètres), n'atteignant jamais la nappe. Les pertes (emposieux) sont rapidement impénétrables. Les Franches-Montagnes sont une énigme. La partie SW

de ce plateau présente un "déficit" flagrant en cavités. Vers le NE, au contraire, on note plusieurs gouffres importants, dont le Creux d'Entier (-198 m), qui ne recoupe aucune circulation active. Plusieurs de ces gouffres fonctionnent comme pertes. Nous estimons que leur existence est intimement liée à celle des gorges du Pichoux, une des plus belles cluses du Jura, elle même caractérisée par plusieurs cavités de moyenne importance débouchant perpendiculairement à l'axe de creusement. Les travaux de MONBARON (thèse en préparation à Neuchâtel) tendent à préciser ces relations.

Le Jura subtabulaire est caractérisé par l'existence de nombreuses rivières souterraines dont le cheminement est souvent accessible à l'homme. En Ajoie notamment, la grotte de Milandre a permis l'exploration directe d'un cours d'eau sur plus de 10 km.

2.6. Activité humaine

(réf : idem que sous 2.1.).

Du relief jurassien, nous avions dit qu'il était conforme à la structure. De la répartition démographique, nous pourrions dire - avec un peu d'humour - qu'elle est conforme au relief! Sur la haute chaîne, et à l'exception des périmètres immédiatement urbains, alternent des zones où vivent de un à cinquante habitants au kilomètre carré. En Franche-Comté, la moyenne est de 44 hab. au km^2. Le développement de l'industrie horlogère, voire de la petite mécanique, a façonné, dans ces montagnes, des cités de petite ou moyenne importance. En Suisse, la plus grande d'entre elles, La Chaux-de-Fonds (alt. env. 1000 m) compte 42.000 habitants. La Vallée de La Brévine, plus spécialement étudiée ici, a une population restreinte, presque essentiellement agricole. Comme un peu partout, les campagnes sont petit à petit délaissées. Dans les hautes vallées jurassiennes et sur les plateaux, il ne subsiste plus, à côté de l'industrie, que l'élevage des bovins. Plus bas, la culture (blé, avoine, pomme de terre) est encore pratiquée. Partout, les forêts de conifères sont intensément exploitées. Nous verrons plus loin ce qu'il faut penser de l'influence de l'homme et de ses activités sur le chimisme des eaux karstiques jurassiennes. Mais, de prime abord, nous pouvions

espérer y calculer nos bilans sans avoir à craindre une influence trop marquée.

2.7. Autre exemple cité : un karst alpin

A conception et méthode d'investigation égales, il était tentant de faire figurer plusieurs unités géographiques dans ce travail. Par exemple, les Alpes calcaires, à côté du Jura. Dans la règle générale, nous ne souscrivons pas à cette manière de faire. Les grands déplacements, de région à région, voire de continent à continent ont leur raison d'être. Pour cela, il est des dons nécessaires, que nous ne possédons pas : ceux de l'observation visuelle; l'"oeil du maître" en quelque sorte! Trop d'impondérables sont associés à cette méthode et il fallait toute la science d'un CORBEL pour y parvenir. Concentré sur un thème, celui de l'ablation karstique, en ne considérant que le carbonate de calcium, passe encore. Passer à d'autres systèmes, notamment à ceux qui englobent les éléments mineurs - dépendants de la configuration géochimique - est illusoire. Déjà, lorsque nous avons décidé de pousser nos observations hors du bassin expérimental de La Brévine, nous faisions entorse, pourtant nécessaire, à nos résolutions initiales. Les circonstances justifient cependant les quelques mesures effectuées sur le massif des Sieben Hengste, dans les basses Alpes bernoises. Tout d'abord, les manifestations de l'érosion karstique souterraine que nous y avons découvertes (MISEREZ, 1970 b et 1973) sont parmi les plus remarquables de notre pays. Dans la zone étudiée, l'importance des vides, observés jusqu'à plus de 400 m de profondeur, revêt un autre caractère que dans le Jura. Il était nécessaire de montrer qu'en l'absence de sols, les lois de l'érosion superficielle propres au Jura deviennent caduques. Par ailleurs, nous avons voulu y vérifier, dans des conditions particulièrement visibles, les manifestations d'une théorie qui nous est chère : celle des niveaux de dissolution - précipitation alternés.

2.7.1. Présentation du massif des Sieben Hengste (Eriz, BE)

(réf : MINET, 1971; MISEREZ, 1973).

Situation géographique

Ce massif, dont la forme générale est celle d'un trapèze de bases parallèles à l'axe SW - NE, est situé à environ 7 km 500

d'Interlaken, dans l'Oberland bernois. Il appartient aux nappes helvétiques du nord des lacs de Thoune et de Brienz. Vers le NE, on trouve d'autres massifs à unités géologiques semblables : Hohgant, Schrattenfluh . Son sommet principal culmine à 1951 m d'altitude. La superficie totale ne dépasse pas 2 km^2.

Topographie et hydrographie

La pente générale est dans la direction NW - SE. Au NW, des falaises abruptes dominent de plusieurs centaines de mètres le Justistal. La zone des lapiés est limitée à la bordure proche de ces falaises. Dans la partie SE, en effet, la couverture gréseuse canalise un réseau hydrographique désorganisé, mais superficiel, coulant de marais à marais (Seefeld).

Climat et couverture végétale

La station la plus proche (Beatenberg, 1180m) indique plus de 1500mm de précipitations annuelles. Rares y sont les jours sans pluie. 65 jours par année, on note des précipitations neigeuses. Il n'est pas exagéré de penser que les précipitations puissent atteindre 2000 mm par année sur le massif proprement dit. Au Beatenberg toujours, 90 à 100 jours de gel annuels sont enregistrés. La température annuelle moyenne oscille autour de 7° C, avec des minima de -12° C et des maxima de 25° C en moyenne.

Selon MINET (1971), près des 9/10 des surfaces calcaires affleurantes sont dénudées. Les quelques arbres présents (des pins surtout) poussent dans les dépressions, là où un sol peu épais (cause ou conséquence) tapisse les formes en creux. La région des marais regroupe les associations végétales propres à ce type de contrée.

Aperçu géologique

BECK (1911, in MINET, 1971) a fait une remarquable étude de la région. Immédiatement sur les Drusbergschichten (calcschistes du Barrémien), on trouve le Crétacé inférieur. Ce dernier présente, de bas en haut, les étages suivants :

- Unterer Schrattenkalk : calcaires blancs, très fossilifères. C'est le Barrémien supérieur, à faciès urgonien. Au moins 150 m d'épaisseur.
- Orbitolinenschichten : calcaires brunâtres, très oolithiques et schisteux, d'âge aptien. Leur épaisseur est mal définie :

de 70 cm à 10 m, selon les auteurs. Au vu des observations souterraines, nous penchons plutôt pour la seconde solution.

- Oberer Schrattenkalk : calcaires bruns clairs, très fossilifères. 2 m d'épaisseur.
- Albien : MINET (loc. cit.) y reconnaît principalement une suite, plus ou moins alternée, de calcaires, de schistes marneux et de calcaires gréseux. Puissance : environ 15 m.

Au-dessus, on trouve les formations gréseuses du Hohgant, datant de l'Eocène.

Le vaste pli anticlinal, dissymétrique et couché, ébauché aux Sieben Hengste, appartient à la nappe du Wildhorn (MINET, loc. cit.)

Phénomènes karstiques superficiels

La zone sommitale présente, à l'extrême bordure, des phénomènes liés à la gélifraction : clapiers et gros blocs descellés. Plus bas, les belles dalles des lapiés sont caractérisées par l'érosion frontale, régressive, des bancs calcaires (AUBERT, 1969). KNUCHEL (1969) y décrit des formes en marches d'escaliers (Treppe und Kippe). Plus loin encore, une zone chaotique à souhait, coupée de diaclases béantes, défoncée de dolines et de gouffres. C'est la zone la plus intéressante du point de vue spéléologique : de là l'accès aux grands réseaux souterrains est possible. Un nouveau secteur dallé lui succède, puis la zone de contact Urgonien - Eocène, en forme de gouttière. Les formations gréseuses qui la surplombent sont elles-mêmes recouvertes de marais. MINET (1971, p : 44) voit dans cette falaise de grès le vestige d'une ancienne auge glaciaire. Peu importe en fait. L'essentiel est de constater que ce contact grès - calcaires est défoncé de dolines qui acheminent les eaux superficielles vers le fond.

Réseau souterrain

Le terme de "réseau" prend ici toute sa signification. Jamais nous n'avons vu une telle concentration d'orifices. Les explorations méthodiques y ont été menées, dès 1966 et sous notre conduite, par le Club Jurassien, puis par le Spéléo-Club des

Montagnes Neuchâteloises et divers groupes belges, dont le Centre Routier Spéléo. Parmi les principales cavités explorées, signalons :

- le gouffre de la Pentecôte (profondeur : -220 m, développement : env. 1000 m)
- le complexe Puits Johny - P.51 - P.53 : trois cavités qui, à 250 m de profondeur, confluent en un gigantesque réseau, actif en toutes saisons. Profondeur actuelle : - 450 m; développement : plus de 10 km. Le traçé du réseau le plus profond suit, à près de 300 m de profondeur moyenne sous la surface, la ligne de contact Urgonien - Eocène, presque point pour point.

Les puits, bien que cylindriques, correspondent toujours à l'intersection de deux plans de diaclases. En rapport avec la proximité des versants, nous ne pouvons nous empêcher de penser au rôle probablement déterminant des mécanismes de détente (voir RENAULT, 1967 et 1968). La karstification proprement dite a vraisemblablement débuté par les fentes de décollement.

Circulations souterraines

Les explorations spéléologiques ont permis l'observation directe de la zone d'infiltration non saturée. Au-delà, toutes les hypothèses sont permises. Le niveau de base est bien loin! Mais on admet généralement une circulation souterraine en direction du lac de Thoune. En l'absence d'un essai de coloration, nous estimons que l'émergence des eaux devrait se faire par quelque résurgence sous-lacustre dans la région de Sundlauenen (KNUCHEL, 1972). Pour l'instant, nous n'en savons guère plus. En principe les schistes du Drusberg devraient constituer le niveau imperméable. Cependant, les investigations spéléologiques laissent subsister un doute à cet égard.

3. ENVIRONNEMENT GEOCHIMIQUE

3.1. Atmosphère

Compte tenu de l'éloignement des côtes atlantiques, l'apport d'éléments marins par les précipitations est relativement faible. Il n'est cependant pas négligeable. Nous reprendrons ce problème par ailleurs.

Tirés du Rapport du Département de l'Intérieur du Canton de Neuchâtel (1970, p : 73-74, Surveillance de la pollution atmosphérique), nous avons, pour 1970, les valeurs saisonnières suivantes concernant l'émission en anhydride sulfureux (mg SO_2/ 30 jours; absorption cumulative) :

	Entre-deux-Lacs (de Neuchâtel et de Bienne)	Cottendart (pied du Jura, qq. km à l'ouest de Neuchâtel)	Neuchâtel
été	3,5	4,1	6,5
hiver	9,0	9,1	17,8
annuelle	5,4	5,8	9,6

Ces résultats sont très voisins des années précédentes. Les valeurs les plus élevées sont attribuées au chauffage à mazout et à la stagnation simultanée du brouillard à faible altitude. Les valeurs instantanées ne dépassent pas 0,05 ppm en été et 0,07 ppm en hiver.

Dans l'Entre-deux-Lacs et pour la même année 1970, les retombées de poussières étaient de 45 mg/m^2/jour en moyenne; à Cottendart : 30 mg/m^2/jour et à Neuchâtel : 60 mg/m^2/jour. Les valeurs maximales mensuelles n'atteignent pas 200 mg/m^2/jour.

3.2. Sols (références utiles : POCHON, 1973; BEGUIN et POCHON, 1971)

Extrait de POCHON (thèse, en préparation), le profil géochimique d'un sol brun modal, assez typique du Jura, est représenté au Tableau 1, en analyse totale triacide. Il s'agit d'un sol mésotrophe (partiellement désaturé et légèrement acide dans les horizons supérieurs). La granulométrie révèle des limons grossiers (16-60µ), des limons fins (2-16µ) et des argiles (<2µ) dans des proportions assez voisines. Le carbone organique, maximum dans l'horizon A1, ne dépasse pas 5 %.

Hor.	Prof.	Résidu insoluble	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	P_2O_5	CaO	MgO	MnO	Na_2O	K_2O
A1	0-10	60,94	5,156	4,531	0,468	0,254	0,65	1,07	0,064	0,102	1,080
A3	10-30	67,10	5,750	5,094	0,522	0,207	0,72	1,16	0,126	0,113	1,148
(B)/C	30-45	66,38	6,469	5,563	0,481	0,200	0,96	1,38	0,121	0,111	1,298
R	>45cm	0,81	0,063	0,082	0,007	0,012	53,7	0,62	0,040	0,034	0,752

Tableau 1. Profil d'un sol sous prairie naturelle, sur calcaire compact portlandien. Flanc N du Mont-Tendre. Coord : 513,360/161,150; alt : 1620 m. R = calcaire. Le résidu insoluble est composé principalement de quartz et de peu de feldspaths. Résultats en % poids.

3.3. Substratum rocheux (références utiles : PERSOZ, 1973; PERSOZ, al., 1968 et 1970)

Les premiers résultats synthétiques de PERSOZ (in KIRALY, 1973) donnent un aperçu complet du chimisme des formations secondaires aux environs de la région étudiée (Tableau 2) :

FORMATION	CaO %	MgO %	SrO g/t	MnO g/t	FeO g/t	Na_2O g/t	K_2O g/t	Résidu insoluble %
Urgonien	51,27	0,15	157	497	1170	58	362	4,30
Hauterivien sup.	51,77	0,16	141	344	2135	64	358	3,37
Hauterivien inf.	36,90	1,33	425	191	5096	406	1491	30,10
Valanginien sup.	51,85	0,33	245	152	1809	98	334	1,66
Valanginien inf.	49,74	0,36	364	199	1546	184	694	6,83
Purbeckien	47,06	0,86	480	205	2394	156	735	10,24
Portlandien	46,34	6,94	224	74	986	392	545	3,67
Kimméridgien sup.	51,89	1,46	257	76	241	127	133	0,77
Kimméridgien inf.	53,30	0,64	237	59	271	196	259	1,66
Séquanien sup.	52,57	0,50	227	69	1766	212	243	1,76
Séquanien inf.	50,66	0,65	299	133	2589	454	477	5,89
Argovien	31,31	1,03	556	346	8349	395	1860	37,88
Callovien	49,91	0,94	633	855	8646	337	577	6,58
Bathonien	46,54	0,72	403	167	5567	489	1493	14,00

Tableau 2. Géochimie de la phase soluble des formations secondaires du Jura (résultats moyens). La technique d'attaque est HCl 10 % volume.

Selon PERSOZ et KUBLER (1968), le matériel phyllo-silicaté est plutôt d'origine détritique terrigène, à l'exception des milieux confinés du Purbeckien. La chlorite, plutôt ferrifère, est détritique. Le cas de la kaolinite est mal défini et les phénomènes post-diagénétiques ne sont pas exclus. L'excès de magnésium est associé aussi bien à la dolomie qu'à certaines phyllites (attapulgite). La base du Valanginien présente les mêmes associations minérales que le Portlandien supérieur. Pour connaître la distribution des dolomites, on consultera PERSOZ (1973).

3.4. Influence de l'activité humaine

Dans les hautes vallées jurassiennes, les pollutions sont relativement peu importantes. Bien sûr, la pratique du "tout-à-l'égoût" y est encore répandue. C'est ainsi que les eaux

domestiques de La Brévine vont directement à l'emposieu voisin. Cependant, la qualité bactériologique de la nappe est bonne. Aux Ponts-de-Martel, les dolines servent encore (jusqu'à fin 1972 probablement) de dépotoir. Il faudrait effectuer une étude semblable à celles de EXLER (1972) et GOLWER et al. (1969), pour déterminer la largeur et l'étendue du front de pollution. Selon ces auteurs, les eaux d'infiltration sont en voie d'auto-épuration déjà quelques centaines à milliers de mètres en aval de la décharge, pour une nappe non calcaire. La configuration locale est déterminante.

L'épandage d'engrais et de fumure est localisé à certaines zones. L'emploi du sel à dégeler et à adoucir a été étudié d'une manière très complète par KUBLER (1972). En 1970, 3400 tonnes de sels totaux (NaCl) ont été utilisés dans le canton de Neuchâtel, dont 2000 t de sel à dégeler et 400 t à adoucir. A la même date, 2% de toutes les eaux potables du canton étaient adoucies. A cela, s'ajoutent encore plus de 1100 tonnes de $CaCl_2$. En admettant que la plupart des nappes jurassiennes renouvellent 90 % de leur réserve en moins d'une année, l'épandage hivernal de sel à dégeler ne devrait pas modifier les eaux souterraines d'une façon appréciable. Cependant, la croissance, quasi exponentielle, de la consommation n'a pas été ralentie jusqu'à fin 1972.

4. CADRE PHYSICO-CHIMIQUE

Hypothèses de simplification

La Fig. 1 présente la complexité même des problèmes que nous avons à traiter et les limites de nos ambitions. Les hypothèses simplificatrices de ce travail sont, dans l'ordre chronologique, les suivantes :

1ère hypothèse

Le bilan global de l'altération (que nous appellerons "ablation") peut être traité en marge de toute donnée physico-chimique. Ce bilan est alors envisagé de la même manière qu'un bilan hydraulique, avec toutes les simplifications que ce dernier comporte. On se rattachera, en particulier, aux paramètres les plus sûrs de la géologie,

de la climatologie ou de la morphologie (étages stratigraphiques, zones noyée ou dénoyée, cycles saisonniers, débits à l'exutoire, etc...) Cette hypothèse est valable dans la mesure où d'autres hypothèses sont admises à priori. Par exemple que la vitesse de diffusion chimique des différents ions est suffisamment inférieure à la vitesse d'écoulement de l'eau en chaque endroit de l'aquifère.

2me hypothèse

Les bilans locaux de l'altération (que nous appelerons "dissolution") dépendent des lois de l'équilibre chimique. De prime abord, deux méthodes d'investigation paraissent possibles : celle de la cinétique et celle de la thermodynamique (STUMM et MORGAN, 1970, p : 12). Dans la mesure où les systèmes à étudier tendent à l'équilibre entre réactants de toutes phases (systèmes hétérogènes), la seconde méthode s'impose. D'autant plus que la thermodynamique permet, au mieux, de définir quantitativement l'effet des paramètres physiques (température, pression) sur l'équilibre chimique. Il est bon de rappeler que l'équilibre thermodynamique - ou point d'entropie nulle - concerne les systèmes fermés, parvenant à un maximum de stabilité par processus irréversibles.

3me hypothèse

Il est décidé d'accorder le plus d'importance à la phase liquide. C'est un point de vue d'hydrogéochimiste. Dès lors, les ions qui y sont dissous sont pris comme variables dépendantes. Au contraire, les constituants de la phase solide (composition des sédiments et des résidus de l'altération) sont considérés comme variables indépendantes , ainsi que les constituants de la phase gazeuse, par exemple la pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère. Il est important de souligner que cette démarche est fondamentalement différente de celle du sédimentologue (cf BERNER, 1971, p : 4) ou du pédologue. Plus loin (chapitres 8 et 9 surtout), nous examinerons les limites de cette optique des choses.

4me hypothèse

L'ensemble des réactions de dissolution peut être scindé en problèmes distincts, sans nier pour autant les interactions profondes qui existent entre eux. La notion de modèle restreint est introduite. Par exemple, le système des carbonates est traité en soi; il en est de même pour celui qui englobe l'altération des silicates. Cela ne signifie nullement que l'un n'influence pas l'autre. Bien au contraire :

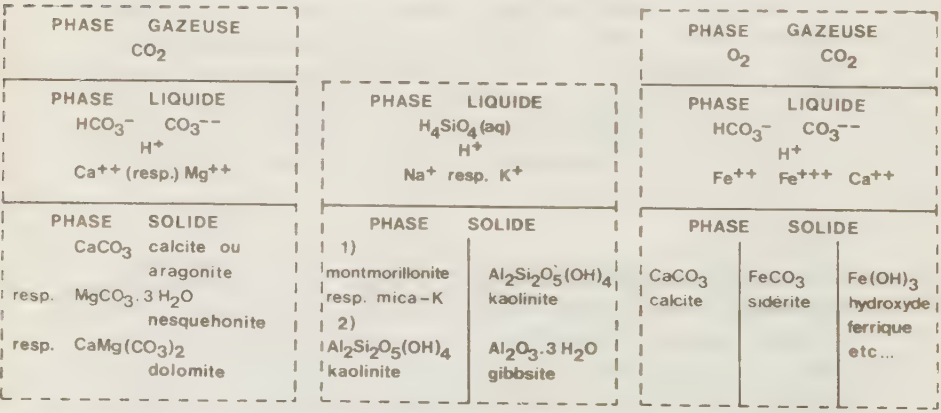
au vu de la prédominance quantitative du premier sur le second, on peut penser qu'il lui impose son pH d'équilibre.

5me hypothèse

Par définition, nous considérons deux sortes de systèmes : ceux qui sont en équilibre thermodynamique et ceux qui ne le sont visiblement pas. Sont considérés comme étant en équilibre thermodynamique (ou en passe de le devenir), les systèmes englobant une phase solide stable à l'échelle annuelle, cristallisée et à stock suffisamment abondant. Ces systèmes regroupent en général les éléments dont les variations spatiales et temporelles sont bien délimitées et cohérentes dans la phase aqueuse. Ce sont, par exemple, les systèmes englobant carbonates, silicates, sulfates, etc... Au contraire, sont considérés comme déséquilibrés, les systèmes dont la phase solide présente un aspect aléatoire ou fortuit. Le comportement des ions qui s'en réclament est souvent aberrant ou sujet à variations hors mesure. Ce sera le cas des composés du phosphore et de l'azote, du soufre parfois. En d'autres termes, des éléments à origine essentiellement organique ou épisodique, fortement influencés par la matrice biologique des eaux. Cette 5me hypothèse est définie pour des eaux souterraines de type karstique. En limnologie, par exemple, nous aurions d'autres critères.

4.1. Systèmes en équilibre thermodynamique

A l'exemple des schémas introductifs de STUMM et MORGAN (loc. cit., p : 9 et suivantes), nous avons plus spécialement dissocié et étudié les systèmes suivants (Fig. 2) :



a) Système CO_2 - H_2O - Carbonates

b) Système Na_2O - resp. K_2O - SiO_2 - Al_2O_3 - H_2O

c) Système FeO - Fe_2O_3 - CO_2 - O_2 - H_2O

Figure 2. Modèles physico-chimiques envisagés dans cette étude

Commentaires à la Fig. 2

L'exemple a) regroupe les trois phases. Le support solide est considéré sous sa forme la plus simplifiée; chaque constituant y est envisagé pour lui seul. En d'autres termes, on situera l'équilibre de la solution bicarbonatée face à la calcite, respectivement l'aragonite, puis la dolomite, etc..., pris séparément. Cette position est justifiée si nous admettons, par exemple, l'impossibilité de voir une calcite magnésienne se transformer, de solide à solide, en dolomite, à notre échelle du temps et sous les conditions physiques imposées (cf KUBLER, 1962 , p : 282). On objectera peut-être qu'il est possible d'imaginer une veine dolomitique passant en solution pour redonner, immédiatement, de la calcite précipitée (magnésienne ou non). Mais ici encore, on ne pourra nier que le passage ait été assuré, même dans un temps très bref, par l'existence momentanée des ions dissociés dans l'eau.

L'exemple b) ne regroupe que deux phases, à des fins de simplification. Le pH, régulateur des équilibres 1), est évidemment induit par la pression partielle du CO_2 dans la phase atmosphérique, subséquemment dans la phase aqueuse. Dans la phase liquide, à force ionique faible, les ions bicarbonates, pourtant majoritaires, ne paraissent pas devoir entrer en interaction avec les alcalins (SCHMITT, 1962, in MISEREZ, 1970 a, p : 179). Cette fois-ci, en revanche, des transformations immédiates, de solide à solide sont à envisager. Dans une première démarche, les micas se transformeraient en kaolinite, puis cette dernière évoluerait vers la gibbsite. 1)

L'exemple c) est un cas complexe entre tous. Les problèmes peuvent naturellement être scindés. Ce que nous verrons au chapitre 9. A nouveau, trois phases. L'oxygène dissous contrôle, en fonction du pH aussi, le couple redox Fe^{++} - Fe^{+++}. Cet oxygène dépend, bien sûr, d'autres facteurs (température, substances organiques, etc...). Nous décidons d'inclure le CO_2 dans la phase gazeuse. Dans la mesure où nous imaginons une réactivité du type : $CaCO_3 + Fe(HCO_3)_2$ (aq) = $FeCO_3 + Ca(HCO_3)_2$ (aq), force nous est de considérer des phases solides concurrentes. Les divers hydroxydes solides de Fe^{++} et Fe^{+++}, de même que les oxydes correspondants ne sont pas à écarter.

Dans le détail, chacun de ces systèmes sera examiné plus loin, à la lumière de nos propres mesures "in situ".

1) Nous verrons plus loin que l'apparition de la kaolinite devrait être attribuée à la solubilisation totale du matériel de départ.

Facteurs de contrôle

Nous appelons "facteurs de contrôle" toutes substances ou groupements de substances susceptibles de jouer un rôle primordial dans les équilibres qui nous intéressent. Considérant l'altération des roches carbonatées et de leurs résidus dits "insolubles", nous en retenons quatre. Ce sont : l'anhydride carbonique, les bases échangeables (Na^+ et K^+, dans cet ouvrage), l'oxygène dissous et les substances humiques. Remarquons, en passant, que deux d'entre eux procèdent de la phase gazeuse et que tous les quatre sont immédiatement en équilibre avec la biosphère, dans la zone superficielle des sols (horizon A des pédologues). Rappeler que chacun de ces facteurs est dépendant de l'activité humaine, à l'échelle planétaire ou régionale, et que deux d'entre eux au moins (CO_2, Na^+, resp. K^+) suivent les grands cycles de l'eau, même dans leur phase atmosphérique, c'est donner une idée de la complexité des problèmes.

4.1.1. Anhydride carbonique comme facteur de contrôle

La pression partielle de l'anhydride carbonique (P CO_2) induit et contrôle l'ensemble des transformations dont les systèmes CO_2 - H_2O - Carbonates sont le siège. Nous examinerons, au chapitre 7, quelques aspects de celles-ci et les relations d'équilibre qu'il faut retenir. Pour l'heure, des considérations d'ordre général sont brièvement évoquées.

Dans un méritoire effort de synthèse, SCHOELLER (1969) rappelle que les sources du gaz carbonique des eaux souterraines sont multiples. On y distingue :

- Le CO_2 de l'atmosphère : Sa pression partielle y est faible : de 3 à 4.10^{-4} atm. Cette valeur, à elle seule, ne suffit pas à expliquer l'ensemble des manifestations karstiques. Dans les faits, la répartition est loin d'être homogène. A ce sujet, un certain nombre de facteurs jouent un rôle important. Par exemple : l'altitude, la couverture végétale, la proximité des agglomérations urbaines. De même, ces pressions partielles ne sont pas répercutées uniformément sur la teneur de l'eau atmosphérique. En particulier, les variations climatiques de tout ordre (température, rythme et intensité des précipitations) sont primordiales.

- Le CO_2 du sol : Il constitue la source principale. Sa production est engendrée par les phénomènes de combustion biologique et chimique des matières organiques dans les horizons pédologiques supérieurs. Les valeurs sont comprises entre 10^{-3} et 10^{-1} atm. Elles sont tributaires de facteurs analogues à ceux qui sont évoqués ci-dessus. Selon SCHOELLER (1962, in 1969), les couvertures végétales suivantes induisent des valeurs croissantes : sols agricoles non cultivés < sols cultivés non fumés < sols cultivés divers < forêts (l'association végétale est déterminante) ≤ herbages et sols cultivés fumés < tourbières. Pour plus de détails, on consultera, en particulier : VILENSKIJ (1957 - 1963) et EBERMAYER (1904), cités par SCHOELLER (loc. cit.); ou encore : BILLES, CORTEZ et LOSSAINT (1971), MIOTKE (1971a), NAGEL (1969).

- Le CO_2 originaire des substances organiques fossiles du sous-sol : Nous envisageons surtout ici le cas des tourbes. En atmosphère confinée, l'oxygène nécessaire à cette oxydation sera, le plus souvent, emprunté à la phase aqueuse. Le renouvellement en oxygène dissous est alors assuré par la réduction biochimique des sulfates et nitrates (SCHOELLER, loc. cit.).

- Le CO_2 provenant de l'attaque des calcaires : Il s'agit de la libération d'un CO_2 à carbone fossile. On ne peut retenir, ici, le CO_2 libéré par simple échange :

$$CO_2.nH_2O + Ca\overset{*}{C}O_3 = \overset{*}{C}O_2.nH_2O + CaCO_3 \qquad 1)$$

Ce cas est trivial, dans la mesure où on ne constate qu'un déplacement de "stock". En revanche, il est admis que d'autres acides inorganiques et de nombreux acides organiques sont à même de dissoudre les calcaires pour en libérer le CO_2. Citons, par exemple, l'acide sulfurique en provenance d'une oxydation de pyrite (MOREHOUSE, 1968) ou encore tous les acides organiques les plus élémentaires, produits par décomposition bactérienne ou simplement libérés des plantes : formique, acétique, oxalique, fumarique, etc...

---

1) On écrit $CO_2.nH_2O$ pour ne rien préjuger du degré d'hydratation de l'acide carbonique (ROQUES, 1964, p : 262). L'astérisque signale le carbone issu de la roche mère.

D'autres apports sont naturellement possibles, mais nous passons sous silence le CO_2 d'origine métamorphique, voire d'origine magmatique (SCHOELLER, loc. cit.).

Ce CO_2 est essentiel pour dissoudre la phase carbonatée. Comment s'en organisent les équilibres? Avec un esprit de simplification qui dénote des préoccupations d'ordre technique, plusieurs auteurs distribuent cet anhydride carbonique en CO_2 libre et CO_2 combiné. Le CO_2 libre est, à son tour, partagé entre CO_2 agressif et CO_2 équilibrant. SCHOELLER (1969) fait même d'autres nuances. Parlant du CO_2 lié aux carbonates, il en distingue une fraction combinée et une autre semi-combinée. Ces classifications tendent à "disséquer" un équilibre "gelé" en un temps donné. Personnellement, il nous est apparu inopportun d'entrer dans ces considérations. Nous retenons simplement une pression partielle de CO_2 dans la solution, sans rien préjuger de ses attributions. Cette pression a un sens physique en chaque point de l'espace : $P\ CO_2 = f\ (x,y,z,t)$ (ROQUES, 1959).

Pour résumer l'ensemble des phénomènes induits par la pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère, nous souscrivons assez aux méthodes d'investigation de ROQUES (1961). Tiré de cet auteur, on a (Fig. 3) :

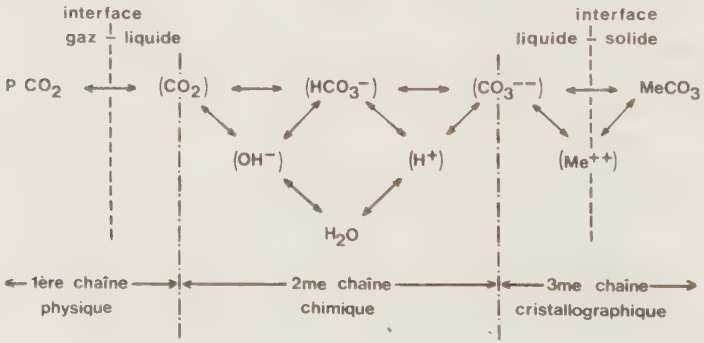


Figure 3. Modèle de ROQUES pour l'étude des trois chaînes

Les trois chaînes qui sont distinguées ci-dessus ne sont visiblement pas indépendantes. Mais elles peuvent cependant être isolées pour une étude approchée. Le temps de réponse des

réactions cinétiques envisagées dans chacune de ces trois chaînes est très variable. Par exemple, si l'équilibre $HCO_3^- = CO_3^{--} + H^+$ parait instantané, il n'en est certainement pas ainsi pour $MeCO_3 = Me^{++} + CO_3^-$. Il est alors parfaitement légitime de penser que les configurations locales jouent un rôle primordial, notamment aux interfaces. Ces configurations sont subordonnées aux facteurs hydrogéologiques. A l'interface liquide - solide, par exemple, le rapport $\eta = \frac{\text{périmètre mouillé}}{\text{section de la veine liquide}}$ (ROQUES, 1963, p : 152) parait important. A l'interface gaz - liquide, l'état de dispersion de l'eau détermine l'importance de la surface de contact entre les deux phases. Le problème étant vu sous cet angle, on comprend aisément que les vitesses des réactions cinétiques qui conduisent à l'équilibre thermodynamique devraient toujours être comparées aux vitesses de l'écoulement souterrain (ROQUES, 1963).

4.1.2. Bases échangeables comme facteur de contrôle

En présence de minéraux à squelette silico-alumineux, les mécanismes qui permettent de substituer l'un à l'autre les cations dits "échangeables" sont primordiaux. Dans une première phase, ces substitutions, localisées en positions interstitielles ou adjacentes à la surface des particules solides, n'altèrent que peu la structure des phyllosilicates. En second lieu, on peut néanmoins penser, qu'en fonction du pH des solutions, des concentrations réciproques des différents ions qui y sont présents et de l'intensité du "lessivage", des modifications profondes de structure interviennent. On parlera alors d'altération. Il devient dès lors légitime d'accorder une grande importance à la concentration des cations basiques (Na^+, K^+, Ca^{++}, Mg^{++}) et à l'activité du ion H^+ dans les solutions issues des différents horizons pédologiques. A des niveaux plus profonds, il n'est pas rare non plus de rencontrer une phase silicatée très abondante. Les argiles récoltés jusque dans les eaux les plus profondes des piézomètres sont là pour l'attester. Le rapport Na^+/K^+ mérite, par conséquent, d'être suivi jusqu'à l'exutoire. On vérifiera si, conformément à la séquence d'affinité de

HOFMEISTER (STUMM et MORGAN, 1970, p : 492), le sodium prédomine bien le potassium dans les eaux d'infiltration. Rappelons que cette séquence montre une affinité décroissante des alcalins vis à vis des sites électronégatifs : $Cs^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$. Les alcalino-terreux présentent un classement analogue, de bas en haut du tableau périodique. Cependant, dans les eaux d'un aquifère calcaire, la prédominance du calcium sur le magnésium s'explique surtout en fonction de la nature des roches encaissantes.

Au chapitre 8, traitant de l'altération des silicates, nous serons amenés à faire quelques hypothèses sur la nature chimique de quelques minéraux argileux. Ces hypothèses peuvent être contestables. Nous admettrons, en particulier, une formule "moyenne" de la montmorillonite sodique : $Na_{0,66}Al_{2,66}Si_{3,33}O_{10}(OH)_2$ (FETH, ROBERSON et POLZER, 1964). BRICKER et GARRELS (1967), reprenant une communication personnelle de HESS, adoptent une autre distribution des éléments : $Na_{0,33}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2$. FOSTER (1954, in BERNER, 1971, p : 166) envisage des formules de montmorillonites du type :

$$Ex_{0,4}[Al_{1,65}Mg_{0,35}]\langle Al_{0,05}Si_{3,95}\rangle O_{10}(OH)_2.nH_2O \ ,$$

avec : Ex = cation échangeable monovalent, par exemple Na^+

[ ] = couche octaédrique $\langle\ \rangle$ = couche tétraédrique.

Cet exemple du groupe des montmorillonites suffit à démontrer combien il est difficile de franchir le pas qui permet d'aller de la notion de structure cristallographique à celle de formule chimique. Dans la mesure où nous accordons le plus d'importance à la phase liquide (3me hypothèse de simplification), il est légitime d'admettre, à priori, des formules de corps solides qui permettent d'expliquer le contenu des solutions. Cette remarque n'atténue en rien notre décision de tenir compte des stocks disponibles. Par exemple, nous n'envisagerions qu'en dernier ressort de placer la vermicullite (POCHON, communication personnelle) dans le contexte des mécanismes physico-chimiques de l'altération karstique.

4.1.3. Oxygène dissous comme facteur de contrôle

L'oxygène dissous contrôle, jusque dans la phase liquide, l'équilibre entre photosynthèse et respiration. De ce point

de vue, la pression partielle en oxygène ($P\ O_2$) est immédiatement concurrentielle à celle en anhydride carbonique ($P\ CO_2$), aux abords de la biosphère en tout cas. Notre propos n'est pas d'entrer ici dans des considérations propres à l'étude des écosystèmes. En revanche, nous devrons considérer les réactions qui, sous le contrôle direct ou indirect de l'oxygène dissous, sont liées aux mécanismes de l'altération karstique. Cet oxygène dissous - dans le cadre qui nous est astreint - nous le voyons spécialement attaché aux relations suivantes :

- Système $FeO - Fe_2O_3 - CO_2 - O_2 - H_2O$: A la suite des travaux de SCERBINA, de ZOBELL, puis de POURBAIX (in GARRELS et CHRIST, 1967), il est désormais commun de travailler dans l'optique des diagrammes d'équilibre Eh - pH. En premier lieu, il est bon de rappeler que ces deux variables peuvent être mises en relation, à partir de l'équilibre qui définit la stabilité de l'eau face aux pressions partielles de l'oxygène et de l'hydrogène :

  $$2\ H_2O\ (l) = 2\ H_2\ (g) + O_2\ (g)$$

  puis : $$2\ H_2O\ (l) = O_2\ (g) + 4\ H^+\ (aq) + 4\ e^-$$

  et : $$H_2\ (g) = 2\ H^+ + 2\ e^-$$

  L'équation de NERNST donne la relation : Eh = f (pH) (cf GARRELS et CHRIST, loc. cit., p : 152 et suivantes). En première approche, il est loisible de se limiter au système $FeO - Fe_2O_3 - O_2 - H_2O$. Le problème est intéressant en soi. Nous verrons en particulier (chapitre 9) que la précipitation des hydroxydes de fer que l'on observera dans la nappe se prépare déjà dans les eaux riches en fer et substances humiques des tourbières. Dans ce cas, le rôle de l'oxygène dissous est primordial. En second lieu, l'introduction du CO_2 dans le système restreint défini ci-dessus aura pour mérite de tenir compte d'une phase solide à deux minéraux du type carbonate : $CaCO_3$ et $FeCO_3$, selon la Fig. 2 c).

- O_2 et corrosion "secondaire" : Nous appelons corrosion "secondaire" toute agressivité (en face des carbonates en particulier) qui n'est pas immédiatement due à l'anhydride carbonique libre, soustrait du stock atmosphérique ou quaternaire. Deux cas peuvent se présenter, qui, chaque

fois, font appel à l'oxygène dissous. Le premier a été décrit en particulier par MOREHOUSE (1968). C'est la corrosion par l'acide sulfurique, produit selon la réaction : $4\ FeS_2 + 15\ O_2 + 2\ H_2O = 2\ Fe_2(SO_4)_3 + 2\ H_2SO_4$,

puis : $2\ Fe_2(SO_4)_3 + 12\ H_2O = 4\ Fe(OH)_3 + 6\ H_2SO_4$, etc...

Le second cas a plus spécialement retenu notre attention. Il s'agit de la destruction des substances humiques dans l'aquifère. Cette dégradation (déjà évoquée en 4.1.1. du présent chapitre) est provoquée par une oxydation chimique ou biologique. Elle consomme de l'oxygène et libère d'une part des molécules organiques simples à fonction acide, susceptibles de mettre en solution des carbonates, d'autre part de l'anhydride carbonique immédiatement agressif.

- O_2, NO_3^-, SO_4^{--}, CO_2, etc... : Photosynthèse et respiration peuvent être partiellement ou totalement déséquilibrées dans un sens ou dans l'autre. Si la seconde l'emporte sur la première, l'oxygène dissous fait défaut. L'emprunt en sera fait, par exemple, aux nitrates, sulfates, voire à l'anhydride carbonique, lesquels seront réduits spécialement en nitrites, azote ou ions ammonium, respectivement en hydrosulfites et méthane (STUMM et MORGAN, 1970, p : 433). Dans ce cas ultime, on voit que le stock CO_2 risque d'être appauvri (quoique le ralentissement de la photosynthèse aille à sens contraire). Le degré de réduction des composés du soufre, de l'azote, du phosphore, etc. sert de référence. Remarquons, au passage, que, selon notre 5me hypothèse, ce cas ressort déjà de systèmes thermodynamiquement non équilibrés.

4.1.4. Substances humiques comme facteur de contrôle

Ce facteur a déjà été discuté dans le cadre du sous-chapitre précédent. Dans un sens très large, les substances humiques sont à la fois réserve et élément stabilisateur de la vie organique au niveau des sols (RANKAMA et SAHAMA, 1950, p : 345). Elles participent activement aux mécanismes microbiologiques et chimiques qui jalonnent les cycles de l'azote, du phosphore,

du soufre, du carbone surtout. Dans le jeu de l'altération karstique, leur rôle est éminent. Tout d'abord parce que le stade ultime de leur dégradation donne naissance au CO_2, ensuite parce que, à des stades moins avancés de celle-ci, les minéraux détritiques du sol et de la roche mère peuvent être agressés de diverses manières. En particulier, leur capacité à permuter et adsorber les bases échangeables contribue à la désagrégation des roches (RANKAMA et SAHAMA, loc. cit., p : 346). Selon BLANCK (1933, cité par les mêmes auteurs), cette désagrégation serait plutôt due aux acides inorganiques (HNO_3, H_2SO_4) issus des décompositions humiques. Parmi ces substances humiques, à complexe colloïdal et amorphe, les molécules à fonction acide devraient jouer un rôle important. DELBROUCK (1969) a mis en évidence deux paliers de neutralisation avec l'hydroxyde de calcium. L'action dissolvante des fonctions carboxyliques (-COOH) sur la calcite cristallisée est aussi démontrée. D'une façon générale, on admet que les liaisons de ces acides avec les métaux sont du type chélate. Les acides humiques dissous dans les eaux superficielles et dans les solutions d'infiltration ont été, en particulier, étudiés et dosés globalement par LINDQVIST et BERGMAN (1966), STANISAVLIEVICI (1966), FAHNRICH et SOUKUP (1964).

En raison de leur facilité à combiner certaines fractions argileuses, ces substances humiques jouent certainement dans les systèmes Me_2O (MeO) - SiO_2 - Al_2O_3 - H_2O. On sait, par exemple (RANKAMA et SAHAMA, loc. cit., p : 347), qu'en présence de carbonates, les solutions organiques empêchent la dissolution de SiO_2. Mais cette inhibition de l'attaque des phyllites par une solution agressive, par ailleurs en contact avec des carbonates, est un cas très général. PEDRO (1968) la met en évidence, même en absence de substances humiques.

4.2. Systèmes non équilibrés

Sur la base des examens qui précèdent, un composé comme NO_3^- est intimement lié aux systèmes chimiques les plus organisés. D'après notre 5me hypothèse, en revanche, il parait difficilement défendable d'en faire un pilier des équilibres thermodynamiques de l'altération. La solubilité des nitrates est telle que leur exportation est, vraisemblablement, dépendante des seules lois de l'écoulement hydraulique. On remarquera, avec

raison, qu'il en est partiellement de même pour les substances humiques, structuralement mal définies, libérées et contrôlées dans les eaux par des facteurs souvent biologiques. De même, en ce qui concerne l'oxygène dissous, on constate évidemment que, phase gazeuse dans phase liquide, sa participation aux lois de l'équilibre est plus aléatoire que ne l'est celle du CO_2, ce dernier étant très largement hydraté. D'emblée, il apparait clairement que toute substance dont la présence et le comportement sont influencés, hors mesure, par la température et l'activité biologique (facteurs liés!) appartient à cette catégorie de substances instables. Dans les eaux karstiques, le cas du phosphore est limpide, à cet égard : sa distribution, sous forme de P^{+V}, est souvent aberrante; elle recouvre un domaine de variations spatio-temporelles très étendu. Ce caractère est sans doute dû à la double appartenance, inorganique et organique, du ion PO_4^{---}.

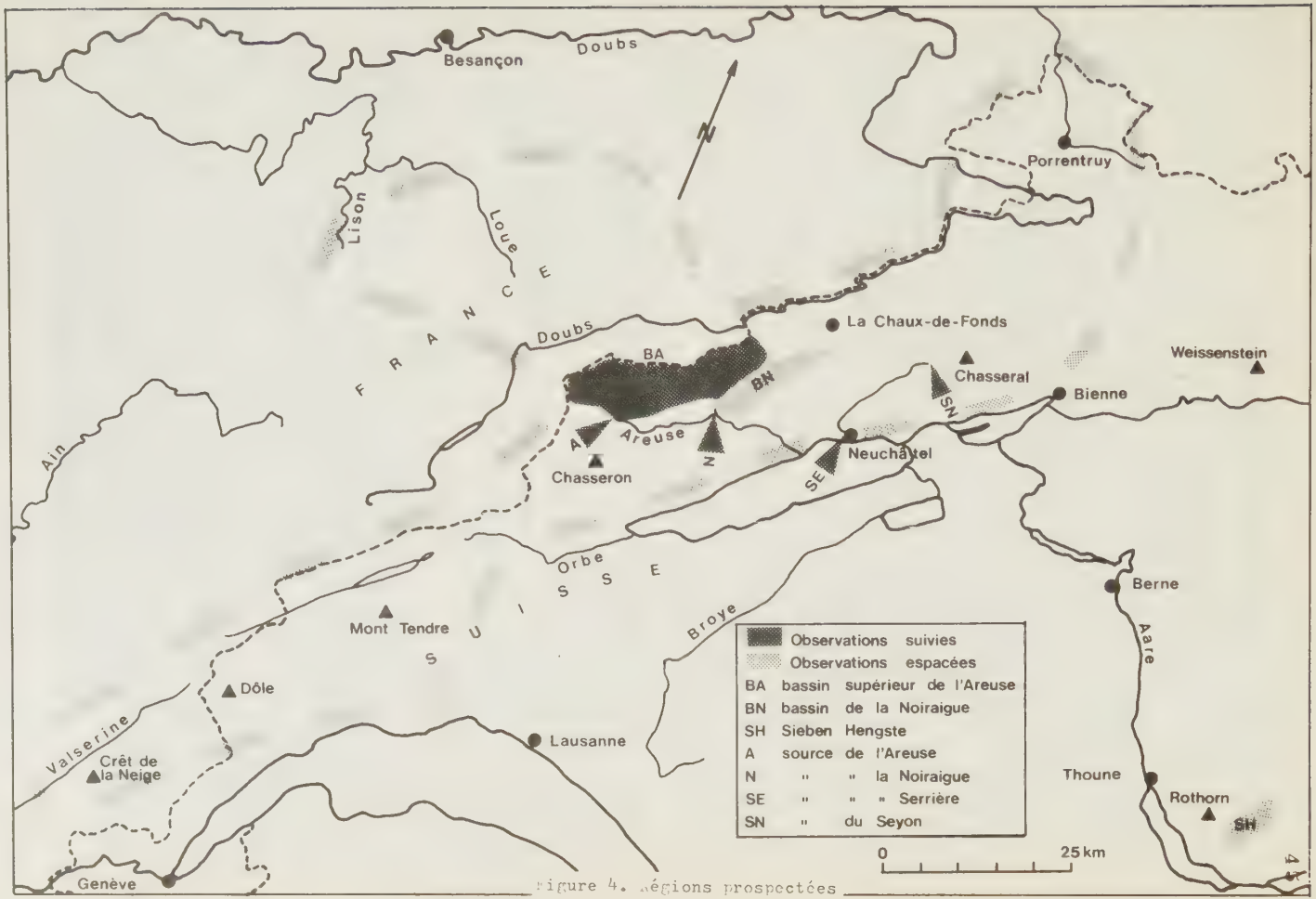


Figure 4. Régions prospectées

Chapitre 2

METHODOLOGIE

1. PRELEVEMENTS

D'avril 1968 à juillet 1972, près de 700 échantillons liquides ont été récoltés. Ces prélèvements furent opérés à tous les niveaux accessibles du cycle karstique de l'eau : pluviomètres, ruisseaux et drainages superficiels, grottes et gouffres, piézomètres et captages, émergences pérennes ou temporaires. La fréquence et la densité spatiale des observations sont très variables, en fonction des problèmes à résoudre et des possibilités matérielles. Le bassin supérieur de l'Areuse (Vallées de La Brévine et des Verrières, NE), dans une moindre mesure celui de la Noiraigue (Vallée de La Sagne et des Ponts, NE), ainsi que quelques zones circumvoisines ont été l'objet d'une attention toute particulière. La Fig. 4 oriente nos lecteurs à ce sujet.

1.1. Lieu et fréquence

1.1.1. Prélèvements systématiques

Le Tableau 3, ci-dessous, donne l'identité des prélèvements les plus systématiques, destinés à élucider certains aspects des rythmes saisonniers ou épisodiques et à soutenir l'argumentation du bilan karstique :

IDENTITE	LIEU	COORDONNEES		RYTHME	NOMBRE D'OBS.	CODE
I Emergences du Malm						
Sce Areuse	St.-Sulpice	532,200/196,050	793m	hebdomadaire	104	AREUSE
Sce Noiraigue	Noiraigue	545,600/200,950	733m	hebdomadaire	104	NOIRAI
Sce Serrière	Serrières	559,150/204,000	475m	hebdomadaire	60	SERJER
Sce Seyon 1)	Dombresson	564,600/211,800	830m	hebdomadaire	60	SEYON
Sce temporaire du Torrent	Dombresson	562,375/213,640	750m	journalier	9 2)	TORREN
II Nappe du Malm (FOVIAR:Crétacé)						FORAGE
piézomètre	La Brévine	536,800/203,400	1047m	saisonnier	5x4 3)	FOBREV
piézomètre	Le Cachot	541,900/206,350	1050m	saisonnier	5x4	FOCACH
piézomètre	La Clef-d'Or	544,800/208,200	1070m	saisonnier	5x4	FOCLEF
piézomètre	Le Brouillet	530,700/200,900	1042m	saisonnier	5x4	FOBROU

Tableau 3. Plan des prélèvements systématiques

IDENTITE	LIEU	COORDONNEES	RYTHME	NOMBRE D'OBS.	CODE
piézomètre	Les Verrières	527,700/195,400 927m	saisonnier	5x2	FOVERR
captage	La Brévine	536,800/203,400 1047m	horaire à mensuel	15 4)	CAPBRE
III Infiltration					CACHOT
5) ponctuelle					
sur Quaternaire					
perte de La Renouillère	Grand-Cachot	542,160/206,370 1054m	ts.les 2 mois	6	CACHO4
perte Moulinet	Petit-Cachot	540,650/205,700 1040m	ts.les 2 mois	6	CACHO9
perte	Grand-Cachot	encadrées par les 2 pts. ci-dessus	ts.les 2 mois	6	CACH12
IV Ruissellement					
5) superficiel					
ruisselet/ tourbière	Grand-Cachot	idem	ts.les 2 mois	6	CACHO2
drain/Quatern.	Grand-Cachot	idem	ts.les 2 mois	6	CACHO8
ruisseau/Molasse	Les Verrières	527,800/195,350 [illegible]m	ts.les 2 mois	7	VERIER
ruisseau/grès	Sieben Longste	630,500/179,000 [illegible]m	horaire à journalier	[illegible]x2 6)	SIEBNO
V Infiltration dispersée sur Malm avec sol		7)			BRANDT
grotte - 8 m	Chez-le-Brandt	526,400/196,975 1165m	ts.les 2 mois	7	BRAND5
grotte -10 m	Chez-le-Brandt	idem	ts.les 2 mois	7	BRAND1
grotte -35 m	Chez-le-Brandt	idem	ts.les 2 mois	7	BRAND2
grotte -45 m	Chez-le-Brandt	idem	ts.les 2 mois	7	BRAND3
VI Eau atmosphérique					PLUVIO
pluviomètre	Chaux-de-Fonds	553,300/217,100 1050m	épisodes pluvieux rapprochés	8	PLUCDF

Tableau 3. (suite)

Notes au Tableau 3

1) Les sources du Seyon présentent plusieurs veines. Sauf en période de tarissement, les prélèvements ont été exécutés au Chevreuil SW.
2) Crue exceptionnelle du 15 au 24 mars 1969. Prélèvements : B.MATHEY.
3) 5x4 = 5 prélèvements à 4 modes. A chaque campagne, on a prélevé statiquement puis dynamiquement, immédiatement sous la surface de la nappe et au niveau le plus profond accessible. Les codes deviennent alors : STASUR, STAPRO, DYNSUR, DYNPRO.
4) Il s'agit d'un puits profond, situé à 3 m du piézomètre d'observation et exploité par la Commune de La Brévine. Prélèvements à intervalles de plus en plus espacés. Organisation de la campagne : G.SIMEONI.
5) La distinction entre III et IV est arbitraire, en ce sens que tout ruissellement superficiel finit par s'infiltrer en une perte ponctuelle. Le point III rassemble des prélèvements d'eau drainée naturellement ou artificiellement, immédiatement au voisinage des emposieux.
6) Deux ruisseaux observés simultanément, durant un épisode crue - décrue d'amplitudes exceptionnelles (21 au 23 juillet 1972).
7) Les coordonnées sont prises à l'entrée de la cavité.

Dans ce tableau ne figurent que les prélèvements opérés dans le bassin supérieur de l'Areuse sensu lato. Nous en examinerons la signification plus loin (chapitre 3).

1.1.2. Prélèvements occasionnels

Pour des raisons pratiques évidentes, il n'a pas toujours été possible de suivre régulièrement les épisodes saisonniers ou plus rapprochés de nombreux points d'eau. Une observation isolée a souvent peu de valeur en soi. Cette remarque n'est cependant plus valable, s'il est conservé, par le jeu des groupages, un minimum d'unité dans l'espace et dans le temps. Ainsi, nous avons tenté de suivre :

- les grandes tendances latérales, d'un bout à l'autre de la chaîne jurassienne, en saisons chaude et froide; lieux d'observation : exutoires,
- l'évolution verticale des infiltrations dispersées ou rassemblées; lieux d'observation : gouffres profonds,
- le rôle des configurations locales dans les équilibres thermodynamiques; lieux d'observation : grottes,
- d'une manière générale, les modifications qui interviennent lorsqu'on passe d'un aquifère à l'autre; lieux d'observation : bassin de la Noiraigue.

Ces prélèvements occasionnels sont résumés au Tableau 4, ci-après :

IDENTITE	LIEU ou REGION	COORDONNEES	NOMBRE DE PTS. OBS.	NOMBRE D'OBS.	CODE
I Emergences (le plus souvent pérennes) ou Cours d'eau souterrains	Cantons de Vaud, Neuchâtel et Berne; Dpt. du Doubs 1)	limite W:Sce Lison,FR limite E:Gges Pichoux, BE limite N:Boncourt,BE limite S:Aubonne,VD	env. 50	2 (1 plus rarement)	EMERGE EMER,VD, NE,BE, FR
sources et grottes					
sources	Valserine	Dpt. de l'Ain, France	18	1	VALSER
II Nappe du Malm (FOMIEV:Crétacé FOCUGN:Dogger)					FORAGE
piézomètre	Brot-Dessus	546,750/202,400 1017,5m	1 2)	1	FOBROT
piézomètre	La Sagne (Miéville)	552,300/210,750 1038m	1	1	FOMIEV
piézomètre	Combe des Cugnets (Combe des Eaux)	553,900/210,850 1190m	1	1	FOCUGN

Tableau 4. Plan des prélèvements occasionnels

IDENTITE	LIEU ou REGION	COORDONNEES	NOMBRE DE PTS. OBS.	NOMBRE D'OBS.	CODE
piézomètre	Petit-Martel	548,000/206,600 1010m	1	1	FOPETI
piézomètre	Martel-Dernier	543,600/203,700 1025m	1	1	FOMART
III Infiltration ponctuelle sur Quaternaire					
drains et pertes	Grand et Petit-Cachot	entre Moulinet et Renouillère, même alt.	3	1	CACHO7, 10,11
emposieu Brévine	La Brévine	536,575/203,420 1040m	1	1	BREVIN
emposieu des Taillères (exutoire du lac)	Les Taillères	534,350/202,050 1039m	1	3	TAILLE
IV Ruissellement superficiel					
ruisselets, étangs, laisses/ tourbière	Grand-Cachot	entre Moulinet et Renouillère, même alt.	4	1 ou 2	CACHO1, 03,05
V Infiltration dispersée ou rassemblée sur calcaire, avec ou sans sol					
gouffre jusqu'à -251 m	Petit Pré de St.-Livres,VD	512,780/158,800 1450m	10	1	PETITP
gouffre jusqu'à -150 m	Montaigu, FR	931,020/264,200 820m	4	1	MONTAI
gouffre jusqu'à -300 m	Complexe P.26, P.51, P.53, Sieben Hengste	630,375/179,150 1700m	11	1 ou 2	SIEBGO
grotte de la Cascade	Môtiers	537,600/195,250 770m	4 3)	1	CASCAD
Baume de Longeaigue	Buttes	529,900/191,575 825m	2	2	LONGAI
grotte de l'Orbe souterraine	Vallorbe, VD	Emergence de l'Orbe	7 4)	1	ORBE
VI Eau atmosphérique					PLUVIO
pluviomètre	La Clef-d'Or	1090m	1	2	PLUCLE
pluviomètre	Neuchâtel, Institut Géologie	500m	1	4	PLUINS
pluviomètre	Coffrane	805m	1	4	PLUCOF
pluviomètre	Couvet	770m	1	2	PLUCOU
pluviomètre	La Chaux-du-Milieu	1082m	1	1	PLUCDM
pluviomètre	Les Bayards	1010m	1	1	PLUBAY

Tableau 4 (suite)

Notes au Tableau 4

1) Pour la liste complète, consulter : MISEREZ (1969 et 1970 a)
2) 1 prélèvement statique, en surface, par forage : STASUR
(suite au bas de la page suivante)

1.2. Mode et conservation

Généralités

"Le prélèvement d'un échantillon d'eau est une opération délicate à laquelle le plus grand soin sera apporté" (RODIER, 1966, p : 3). Il n'existe d'ailleurs, à ce sujet, aucune méthode générale. La manière doit constamment être adaptée, selon :

- l'accessibilité du site (on ne recueille pas, sans réflexion, plusieurs litres d'eau au bas d'un gouffre de 300 m de profondeur!)
- l'objet général de la recherche (étude géochimique, contrôle des eaux de consommation, des eaux usées, etc...)
- la nature de la veine liquide (régime d'écoulement, importance du débit, configuration, etc...)
- les paramètres à observer (quantités nécessaires à chaque détermination, stabilité à la conservation, importance relative attachée à chaque paramètre, etc...)
- la stabilité thermodynamique globale (tamponnement, température initiale, etc...)

Le rythme de prélèvement n'est pas seulement déterminé par la nature des problèmes à étudier, il est aussi subordonné à l'organisation interne d'un laboratoire ou d'un service, aux modes analytiques, à la stabilité relative des paramètres. Ainsi, certains paramètres physico-chimiques, tels pH, P CO_2, Eh, duretés, etc. sont à mesurer sur le champ ou dans des délais très brefs. D'autres déterminations, en revanche, méritent d'être groupées en séries suffisamment grandes, soit pour des motifs d'organisation, soit pour des raisons de fidélité analytique. Par exemple, en spectrophotométrie d'absorption atomique, la reproductibilité est mieux assurée sans arrêt de flamme ni changement d'étalons (voir sous-chapitre 2.3.). S'agissant d'observer l'évolution chimique du magnésium à la source de l'Areuse, il est préférable - c'est un exemple - de conserver une succession de prélèvements et d'en effectuer l'analyse en groupe. Dans ce cas, le rythme de prélèvement est indifférent.

Modes de prélèvement adoptés

D'une manière générale, nous avons adopté, après de nombreux

Notes au Tableau 4 (suite)

3) Les observations des "regards" sur la nappe sont comptabilisées en I, de même que celles à La Sourde (émergence temporaire; coord : 534,450/195,100 alt. : 760 m).
4) Emergence et "regards" sur la rivière non compris.

essais et tâtonnements, la technique suivante :

Les prélèvements étaient effectués dans des bouteilles en polyéthylène, à col étroit, bouchon muni intérieurement d'un joint en liège recouvert de matière synthétique (matériel SEMADENI AG, Berne). Nous avons vérifié que le matériel adopté ne lâchait pas d'éléments chimiques envisagés dans cette étude et que, dans un délai de 12 h, les paramètres fugaces (P CO_2, Eh, pH) n'y étaient pas altérés. Avant usage, les bouteilles étaient rincées deux fois avec de l'acide chlorhydrique concentré, puis trois fois à l'eau bidistillée. Sur le terrain, deux rinçages supplémentaires étaient opérés avec l'eau à prélever. Le plus souvent, 1 litre d'eau était prélevé, dans deux bouteilles de 500 ml. Lorsque la veine liquide présentait une hétérogénéité évidente, il en était tenu compte, par le mélange du contenu des deux bouteilles. A défaut de 500 ml, nous avons aussi prélevé en bouteilles de 100 ou 250 ml. Sauf pour des éléments très fugaces, le volume importe peu.

Le prélèvement était opéré 5 cm env. sous la surface, le bouchon immédiatement ajusté, sans bulle d'air. Le cas échéant, une bouteille spéciale, pour l'oxygène dissous, était remplie parallèlement, de même qu'un ballon jaugé, ajusté à 10 ml, complété sur place par 0,2 ml HCl conc., pour le fer. Cette ultime prise n'a toutefois pas été effectuée systématiquement, en particulier lorsque l'échantillon était très rapidement acheminé au laboratoire ou lorsqu'une filtration préalable était nécessaire.

Les eaux d'infiltration à faible débit étaient recueillies au moyen de collecteurs en plastique, en forme de plateau carré et à fond conçu de telle sorte que l'écoulement soit immédiatement dirigé vers une bouteille vissée à la partie inférieure. Ce dispositif a également servi à prélever de l'eau atmosphérique. Il peut facilement être converti en drain pour soutirer de l'eau dans les sols (AUBERT, 1967; POCHON, thèse en préparation).

Le transport des échantillons s'est fait dans une valise thermostatisée entre 5° et 10° C. Ces températures englobent la gamme naturelle enregistrée, généralement, dans les eaux karstiques. Il est nécessaire de signaler que certains échantillons nous étaient systématiquement acheminés par la poste, en envoi express (AREUSE et NOIRAI). La température en était variable à réception. Les résultats se sont cependant révélés concluants lors de l'analyse.

Prélèvements en forages

Dans les forages, nous avons utilisé deux modes bien distincts de prélèvement. Il était tout d'abord prélevé de manière statique, à environ 5 m sous la surface piézométrique, puis quelques mètres au-dessus du niveau accessible le plus profond. Lorsque cela était possible, un prélèvement dynamique, par pompage, était mené ensuite aux mêmes niveaux, d'abord en surface, puis en profondeur. Les prélèvements statiques ont été opérés au moyen de bouteilles à ouverture commandée, de deux diamètres différents. Dans le premier type (capacité jusqu'à 750 ml, pour un diamètre de 54 mm), le remplissage est télécommandé par une vanne à micro-moteur électrique de 4,5 V. Le second type (capacité de 170 ml, pour un diamètre de 25 mm) est immergé sous pression d'air; le remplissage se fait par décompression interne. Ces deux prototypes ont été mis au point par les Services Industriels de La Chaux-de-Fonds.
Les prélèvements dynamiques, au moyen d'une pompe refoulante immergée, ont été effectués sous un débit de 50 l/min, après contrôle de la stabilité de la conductibilité électrique et de la température, selon la Fig. 5. Les boues et troubles ont été filtrés grossièrement sur le terrain, sauf pour les prises destinées au pH, à P CO_2, à la conductibilité, qui étaient décantées

Nous examinerons plus loin la signification de chacun de ces modes, constatant, en particulier, que celle-ci donne une juste image des écoulements souterrains.

Conservation

A la rigueur, chaque paramètre à analyser devrait faire l'objet d'un mode de conservation différent. Le problème le plus controversé reste celui du pH, de P CO_2 et du Eh. De nombreux auteurs affirment la nécessité de mesurer ces paramètres immédiatement sur le terrain, d'autres sont plus réservés, voire d'un avis contraire. Mieux encore; s'agissant de ces mesures sur le terrain, faut-il plonger directement les électrodes dans le milieu ("in situ") ou faut-il effectuer un transvasement préalable dans le récipient adéquat? Nous examinerons chaque paramètre séparément :

pH : Les eaux à caractère confiné et coupées de l'atmosphère devraient être mesurées "in situ" (GARRELS et CHRIST, 1967, p : 117). On comprend que cela ne soit pas toujours possible (nappe par exemple). A l'exutoire, nous avons cependant vérifié

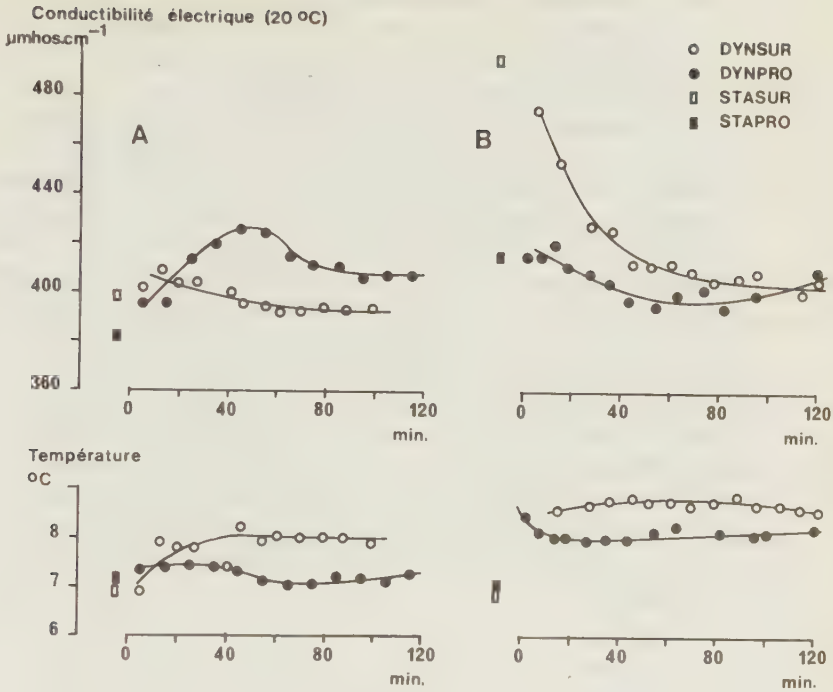


Figure 5. Stabilisation de la température et de la conductibilité électrique lors de deux essais de pompage FOBREV.
A : le 17.3.69 B : le 18.9.69

que, même pour des résurgences de type vauclusien, il était indifférent de plonger l'électrode dans la veine liquide ou dans un récipient rempli à cet effet. Nous avons toujours adopté des mesures"in vitro". Faut-il alors effectuer ces dernières sur le terrain? JACOBSON et LANGMUIR (1972) en sont persuadés. ROQUES (1963, p : 143) utilise un pH-mètre portatif, mais remarque, fort justement, que la conservation est liée au degré de minéralisation, donc à l'indice de saturation. HEM (1960 a, p : 40) fait la même constatation : il considère comme parfaitement valable les mesures de laboratoire, à condition que les échantillons aient une minéralisation moyenne.

Nous avons effectué un test portant sur quelque 50 échantillons à pH très variable (entre 7,0 et 8,0 approximativement). Ce

test fut mené de la façon suivante : sur le terrain tout d'abord, et à température de prélèvement (5° à 10° C), la mesure du pH a été effectuée au moyen d'un pH-mètre portatif Metrohm, type E 280 A, électrode à basse température; au laboratoire, ensuite, les pH ont été mesurés au moyen d'un pH-mètre Metrohm, type E 300 B, électrode standard. Cette seconde mesure a été réalisée sur les échantillons réchauffés lentement à 15° - 20° C, après un stockage qui n'excéda jamais 12 h. Quelques échantillons ont même été surgelés 24 h, avant d'être testés à la même température que ci-dessus, sans inconvénient aucun (on verra, ci-dessous, que la mesure du CO_2 en a, au contraire, été affectée). Une remarque s'impose d'emblée : au test "conservation" se superpose un test "instrumentation", puisque des appareils différents ont été utilisés. Les températures de mesure étaient également différentes; mais on sait, qu'entre 10° et 20° C, la correction sur les appareillages est quasi nulle à cet égard, surtout si l'on prend la précaution d'étalonner au moyen de solutions tampon à température relativement égale à celle des échantillons. Compte tenu de tous ces facteurs, la correspondance est cependant très bonne. La Fig. 6 en fait foi :

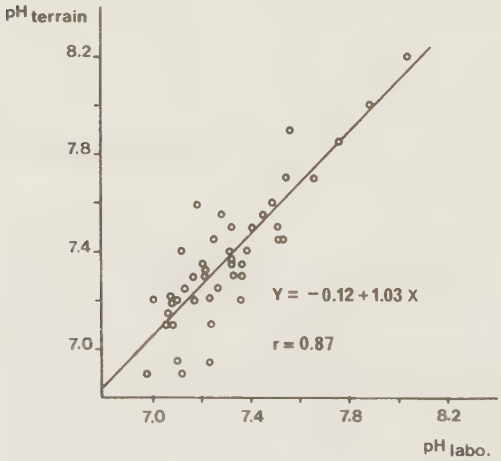


Figure 6. Corrélation $pH_{terrain}$ - $pH_{laboratoire}$

Deux faits, non négligeables, nous ont fait choisir, en dernier ressort, la pratique de l'analyse en laboratoire : 1°) le groupage de plusieurs échantillons, confrontés à un même étalonnage; 2°) la possibilité de travailler en expansion d'échelle (pH : 5,6 - 8,4) avec le pH-mètre à alimentation de réseau. Ceci n'est

pas à dédaigner : la lecture se fait à 0,01 unité de pH près, pour une reproductibilité de ± 0,02 à 0,04 unités.

P CO_2 : L'instabilité de ce paramètre découle du caractère labile de l'anhydride carbonique. C'est à l'interface gaz - liquide (Fig. 3), que la réponse aux sollicitations extérieures est la plus immédiate. Considérant la stabilité relative des paramètres : P CO_2 - pH - duretés, on constate que celle-ci s'accroît dans l'ordre énuméré. Ce n'est pas pour rien que la plupart des auteurs se rattachent au couple pH - $[Me^{++}]_T$ plutôt qu'à P CO_2 - $[Me^{++}]$, lorsqu'il s'agit d'évaluer l'état d'équilibre d'une eau karstique (MISEREZ, 1971 a, p : 105). Lors d'une description intermédiaire de nos résultats (MISEREZ, 1969, puis 1971 b), nous avions cependant démontré la valeur de P CO_2 mesuré et sa bonne correspondance avec P CO_2 calculé, pour des eaux à l'équilibre. Les critères propres au pH restent valables pour CO_2, mais la durée de stockage doit être plus brève encore (env. 6 h), sauf si des bouteilles en verre sont utilisées spécialement pour ce paramètre. Le surgelage des échantillons est à proscrire. Dans ce cas, la Fig. 7 montre en effet un décalage systématique vers des pressions partielles plus faibles après réchauffement.

Eh : Selon GARRELS et CHRIST (1967, p : 122), le transport d'échantillons vers l'appareil de mesure est plus préjudiciable à la détermination du Eh qu'à celle du pH. En effet, le potentiel redox est rapidement influencé par la phase gazeuse de contact. Pour des systèmes isolés de l'atmosphère (dans la nappe, par exemple), il est nécessaire de pratiquer la mesure "in situ" (STARKEY et WIGHT, in GARRELS et CHRIST, loc. cit.; HEM, 1960 a, p : 47). Lorsque cela n'est pas possible, on suggère plutôt de calculer la valeur du Eh, à partir du couple Fe^{++} - Fe^{+++} et du pH. A condition d'avoir un système thermodynamique équilibré à cet égard et d'être situé dans un environnement solide suffisamment riche en composés du fer, les résultats de ce calcul sont concordants avec les faits (HEM et CROPPER, 1959).

Nous avons prélevé 9 échantillons d'eau de source et de tourbière, présentant des concentrations en fer variant entre 0,00 et 2,95 mg/l, de telle sorte que la gamme Eh soit suffisamment étendue. Les potentiels redox ont été mesurés, d'abord sur le terrain, immédiatement après prélèvement, puis en laboratoire, moins de

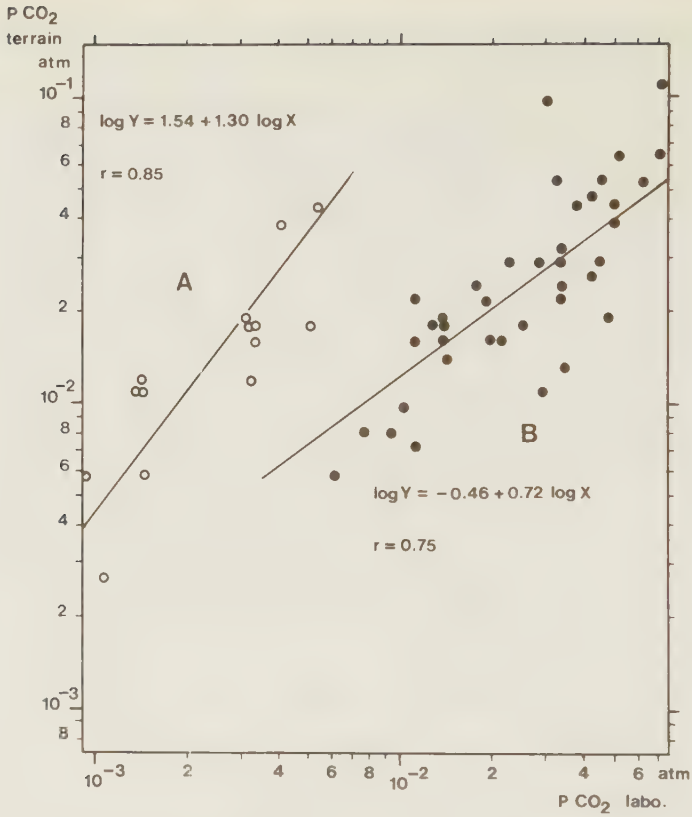


Figure 7. Corrélations P CO_2 terrain - P CO_2 laboratoire
A = échantillons surgelés B = conservation normale

6 h après. Les deux potentiomètres étaient les mêmes que ceux évoqués plus haut, mais une seule électrode a été employée. Les résultats sont exprimés sur la Fig. 8. On constate l'excellente corrélation entre ces deux modes de mesure. Cependant, les valeurs du laboratoire tendent à être plus faibles que celles immédiatement obtenues sur le terrain, surtout vers les Eh élevés. Nous expliquons cela par la consommation de l'oxygène dissous lors de l'oxydation $Fe^{++} = Fe^{+++} + 1\ e^{-}$ qui intervient dès que l'eau est confinée en bouteilles. Le stock en O_2, non renouvelé par un apport extérieur, s'appauvrit et provoque cette baisse de Eh.

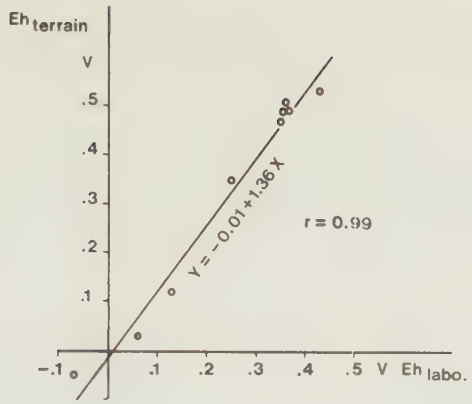


Figure 8. Corrélation $Eh_{terrain}$ - $Eh_{laboratoire}$

Aux faibles valeurs de celui-ci, les solutions (riches en fer) sont stabilisées par la présence des substances humiques (cf chapitre 9). Cette baisse de Eh est conforme à ce qu'observent BARNES et BACK (1964) lorsque l'on coupe brusquement l'alimentation d'eau d'une cellule de mesure continue et aménagée à la sortie d'un pompage. Dès lors, nous avons effectué nos mesures sur le terrain.

Conductibilité électrique (K_{20} = ramené à 20° C) : Elle a toujours été effectuée dans les 24 h, bien que le délai de détermination admissible soit vraisemblablement beaucoup plus long.

Duretés totale et temporaire : A condition que les bouteilles soient pleines et conservées vers 10° C, la mesure du TAC (titre alcalimétrique complet = dureté temporaire) souffre à être différée. Il faut cependant que le système CO_2 - H_2O - Carbonates ne soit pas trop éloigné de l'équilibre et que la charge organique soit faible. Cette mesure n'a pourtant jamais été faite au-delà de 24 h, exceptionnellement 48 h. La dureté totale (C3 = Complexon 3) ressort des considérations propres aux alcalino-terreux. Mais ici encore, la mesure était effectuée rapidement et parallèlement à celle du TAC.

Ca^{++}, Mg^{++}, Sr^{++} : Selon notre expérience (plus de 100 contrôles), le magnésium et le strontium restent stables près d'une année, même en flacon non rempli, au contenu non acidifié et conservé

à 15° C. Il faut cependant préserver les échantillons de la lumière. A l'exception des séries AREUSE, NOIRAI, SERJER et SEYON, les analyses ont cependant été effectuées dans les 2 semaines.

Le calcium constitue un cas fort complexe. Sa conservation est liée, tout d'abord, au remplissage des bouteilles. Ainsi, pour des échantillons de la série NOIRAI, nous avons nettement constaté que les bouteilles les moins remplies présentaient, au bout de 5 à 7 mois, un dépôt de $CaCO_3$: les teneurs en Ca^{++} étaient alors systématiquement trop faibles. Pour des bouteilles uniformément pleines, la stabilité du calcium dissous est cependant intimement liée à la matrice et à l'indice de saturation initial. Les Fig. 9 et 10 illustrent parfaitement ces constatations. En 9, des échantillons de la série

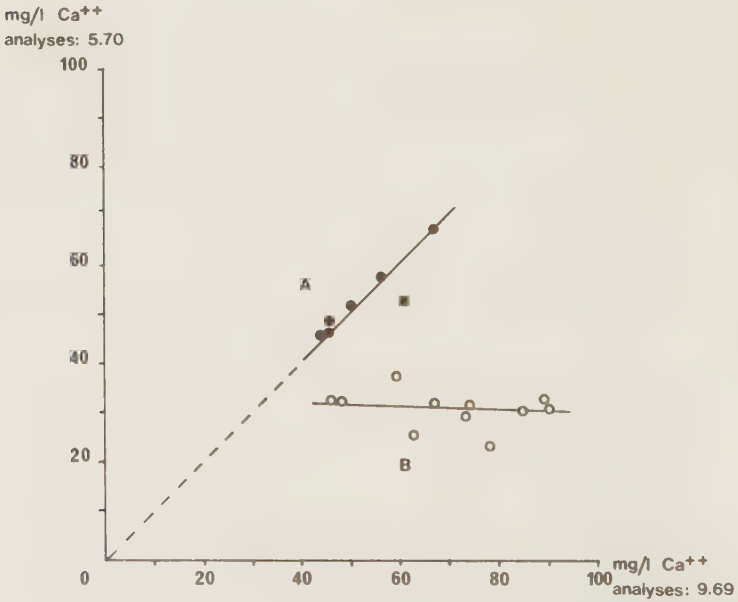


Figure 9. Stabilité du calcium en solution pour les échantillons VALSER. A = groupe stable B = groupe instable

VALSER. Les analyses ont été effectuées à 8 mois d'intervalle; les bouteilles étaient toujours uniformément remplies, sans adjonction d'acide. Deux groupes bien distincts se détachent :

l'un ne présente pas de modifications notables. l'autre, au contraire, montre que la teneur en Ca^{++} s'est uniformément stabilisée à 30 mg/l environ. On peut suggérer que cette valeur représente alors les conditions d'équilibre au moment de la seconde mesure. Les échantillons non modifiés sont vraisemblablement stabilisés, en raison d'un tamponnement plus marqué, dès le départ. En 10, des échantillons des deux séries NOIRAI et SERJER, aux bouteilles uniformément pleines et conservées

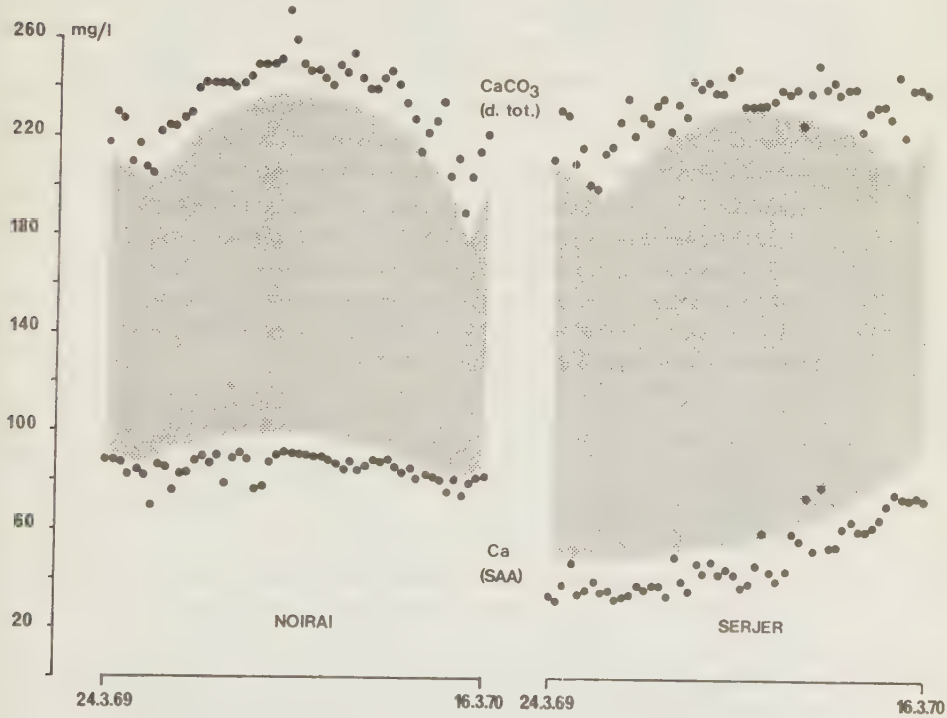


Figure 10. Stabilité du calcium dans des échantillons à analyse différée. Dates d'analyses : d.tot. : selon échelle en abcisse; SAA : 2 et 3.4.70.

(sans acide) à env. 15° C. Les prélèvements avaient été effectués, hebdomadairement, du 24 mars 1969 au 16 mars 1970, l'analyse de tous les échantillons les 2 et 3 avril 1970, en une seule fois par série. Nous avons représenté, pour chacune d'entre elles, d'une part les duretés totales, effectuées le jour du prélèvement,

d'autre part les teneurs en Ca^{++}, dont l'analyse est différée de plus d'une année à 2 semaines. La série NOIRAI révèle des valeurs Ca^{++} conformes et non modifiées. Aucune précipitation n'est apparente. Au contraire, SERJER présente des valeurs en Ca^{++} nettement insuffisantes en début de série. Les teneurs s'élèvent progressivement, jusqu'à se rapprocher des vraies valeurs pour les échantillons les plus récents. Si l'on examine les couples C3 - pH du Tableau 5, on constate que SERJER est, au départ, dans un état d'équilibre tout à fait comparable à NOIRAI. La température initiale de NOIRAI étant plus

	NOIRAI n = 64		SERJER n = 47	
$\overline{C3}$	231,25 mg/l $CaCO_3$	s = 19,04	234,10	s = 12,58
$\overline{pH}$	7,38	s = 0,13	7,26	s = 0,07
$\overline{T}$	7,70° C	s = 0,84	8,79	s = 0,25
$\overline{Mg^{++}}$	3,78 mg/l	s = 1,03	5,68	s = 1,30

Tableau 5. Identités respectives de la Noiraigue et de la Serrière

basse que celle de SERJER, le réchauffement, puis le stockage des solutions devrait logiquement favoriser la précipitation, dans le premier cas plus encore que dans le second. Il faut donc qu'un autre facteur intervienne. Nous attribuons la stabilité de NOIRAI à la matrice organique ou aux propriétés colloïdales éventuelles de ses solutions.

D'une manière générale, les valeurs Ca^{++} dignes de confiance sont obtenues après adjonction, dans un délai de 24 h, d'une solution chlorhydrique de La_2O_3. L'analyse doit être faite rapidement. Les solutions altérées peuvent être récupérées par adjonction de HCl dans le contenu global.

Na^+, K^+, Cl^-, SO_4^{--} : L'analyse peut être effectuée près d'un an après prélèvement, même dans des solutions non acidifiées. En principe, ces déterminations ont été faites dans les 2 semaines.

Fe^{++} : Au chapitre 9, on reprendra le problème de la stabilité du fer en solution. Celles-ci ont toujours été acidifiées immédiatement sur le terrain ou dans les 6 h. Les solutions sont alors stables, durant de nombreux mois. Ceci est confirmé par plusieurs auteurs.

SiO_2 : La silice représentée dans les eaux karstiques du Jura est très éloignée de la limite de solubilité du composé amorphe. En revanche, l'indice de saturation en quartz est proche de 1 (MISEREZ, 1970 a). Comme la cristallisation de ce minéral n'est pas exclue, même à 20° C et après un délai de quelques mois (HARDER et MENSCHEL, 1967; DACKENZIE et GEES, in SCIENCES et AVENIR, 1971), nous avons effectué les analyses dans un laps

de temps presque toujours inférieur à 1 mois.

Oxygène dissous : Ce paramètre a toujours été fixé sur place, d'après la méthode de WINKLER.

Substances humiques : Dans un délai de plusieurs semaines, aucune modification n'intervient en atmosphère confinée. Généralement, le dosage fut exécuté dans les 2 semaines après les prélèvements.

NO_3^-, PO_4^{---} : Pour des eaux à matrice biologique importante (eaux usées), on préconise l'adjonction d'un bactéricide à la solution (STETTLER, communication orale). Dans le cas qui nous occupe ici, seules les solutions issues des sols à vocation agricole ou sylvo-pastorale et celles des tourbières présentent des difficultés de conservation, pour les nitrates en particulier. En effet, le comportement est fortement influencé par la matière organique. Issues de sols sous pâturage boisé, les eaux de la série BRANDT sont relativement appauvries en total $NO_3^- + NO_2^-$ après 3 semaines de conservation à 20° C, sans bactéricide. La réduction, jusqu'en azote -III (NH_3, etc...), doit être intervenue. Aux mêmes dates de prélèvement et d'analyse, les eaux de la série CACHOT (drains et pertes sur Quaternaire) multiplient jusqu'à 8 X leur total $NO_3^- + NO_2^-$. Ici, le confinement en bouteilles augmente le stock d'oxydes à état +III et +V, au détriment de la matière organique. Les phosphates, même s'ils sont en quantités infimes, sont toujours instables. Notre technique fut la suivante : dès réception au laboratoire, 50 ml de solution ont été surgelés; l'analyse a été effectuée dans les 48 h, sur les liquides issus de la glace en fusion.

Filtrations

En cas de trouble évident, les échantillons ont été filtrés sur membrane Milipore de 0,2 µ. Moins subjectivement, certains auteurs préconisent une mesure néphélométrique préalable pour juger de la turbidité. Néanmoins, l'analyse permet de juger en dernier ressort : en SAA, l'absorbance ne doit pas être modifiée après agitation des échantillons préalablement reposés. Lors des déterminations de dureté temporaire, les particules fines sont signalées par plusieurs virages successifs. En accord avec STENNER (1969, p : 180), nous estimons qu'un virage non instantané du noir Eriochrome T (dureté totale) trahit la présence de suspensions colloïdales. Nous en reparlerons plus loin.

2. ANALYSES

2.1. Paramètres observés

Nous avons progressivement étendu notre champ d'investigation jusqu'à l'ensemble des paramètres suivants :

mesures électriques (électrodes):	- P CO_2 de l'eau et P CO_2 atmosphérique - Conductibilité électrique - Potentiel redox - pH - Température (dans les forages)
spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) :	- Calcium - Magnésium - Strontium - Sodium - Potassium - Fer - (Lithium et Manganèse)
colorimétrie automatique (TECHNICON) :	- Silice - Sulfates - Nitrates + Nitrites - Orthophosphates
colorimétrie manuelle :	- (Aluminium)
spectrophotométrie UV :	- Substances humiques totales
potentiométrie :	- Chlorures
titration complexométrique :	- Dureté totale
titration oxydimétrique :	- Oxygène dissous
acidimétrie :	- Dureté temporaire ou Bicarbonates
méthodes diverses :	- Température - Résidu sec

( ) = dosages exceptionnels

2.2. Méthodes

Nous ne prétendons pas avoir développé des méthodes de détermination originales. Mais un certain effort d'adaptation a été fait et il nous paraît utile de livrer quelques'unes de nos réflexions et observations à ce sujet, de même que les références choisies.

P CO_2 de l'eau et P CO_2 atmosphérique : Lors de deux précédents articles (MISEREZ, 1969 et 1971 b), nous avions démontré l'intérêt réel de l'électrode Radiometer (Copenhague), type E 5036, dont les caractéristiques ont par ailleurs été décrits par JENSEN (1963) et RADIOMETER (note technique 81138 B). La méthode de mesure est basée sur la diffusion du CO_2 à travers une membrane semi-perméable, au-delà de laquelle est enfermée une solution spéciale de $NaHCO_3$ + NaCl. Grâce à une force ionique de l'ordre de 10^{-1} de cette solution bicarbonatée, une relation linéaire existe entre log P CO_2 et pH, mesuré par une électrode miniaturisée. La linéarité n'est cependant plus respectée pour les faibles valeurs de P CO_2. Cette observation ayant été faite ultérieurement à la publication des deux articles précités, nous donnons, en Fig. 11, une courbe d'étalonnage, utilisable jusqu'aux faibles valeurs. Les mélanges gazeux utilisés à cet effet (l'étalonnage se fait alors sur plus de deux points) ont été préparés d'après une technique originale de FERNANDEZ (communication personnelle). Il faut rappeler que les avantages primordiaux de cette méthode résident tout d'abord dans le fait de pouvoir mesurer et comparer strictement P CO_2 à la fois dans la phase liquide et dans la phase atmosphérique de contact. En second lieu, l'électrode peut être adaptée, moyennant étalonnage de chacun d'eux, sur n'importe quel pH-mètre (terrain ou labo.). Finalement, l'électrode est suffisamment miniaturisée pour permettre la mesure jusque dans des volumes restreints ou d'accès difficile. Pour le reste , la méthode présente les désavantages de toute mesure à réponse logarithmique. On remarque enfin que cette mesure s'apparente à celle développée par ROQUES (1962a).Cependant, cet auteur ne contrôle que la phase gazeuse.

Conductibilité électrique : Cette mesure a été effectuée au moyen du conductomètre Metrohm, modèle E 382, à alimentation de réseau. Lors des prélèvements en forage, la détermination put être réalisée sur place, grâce à un groupe électrogène fournissant une tension relativement constante (230 - 235 V).

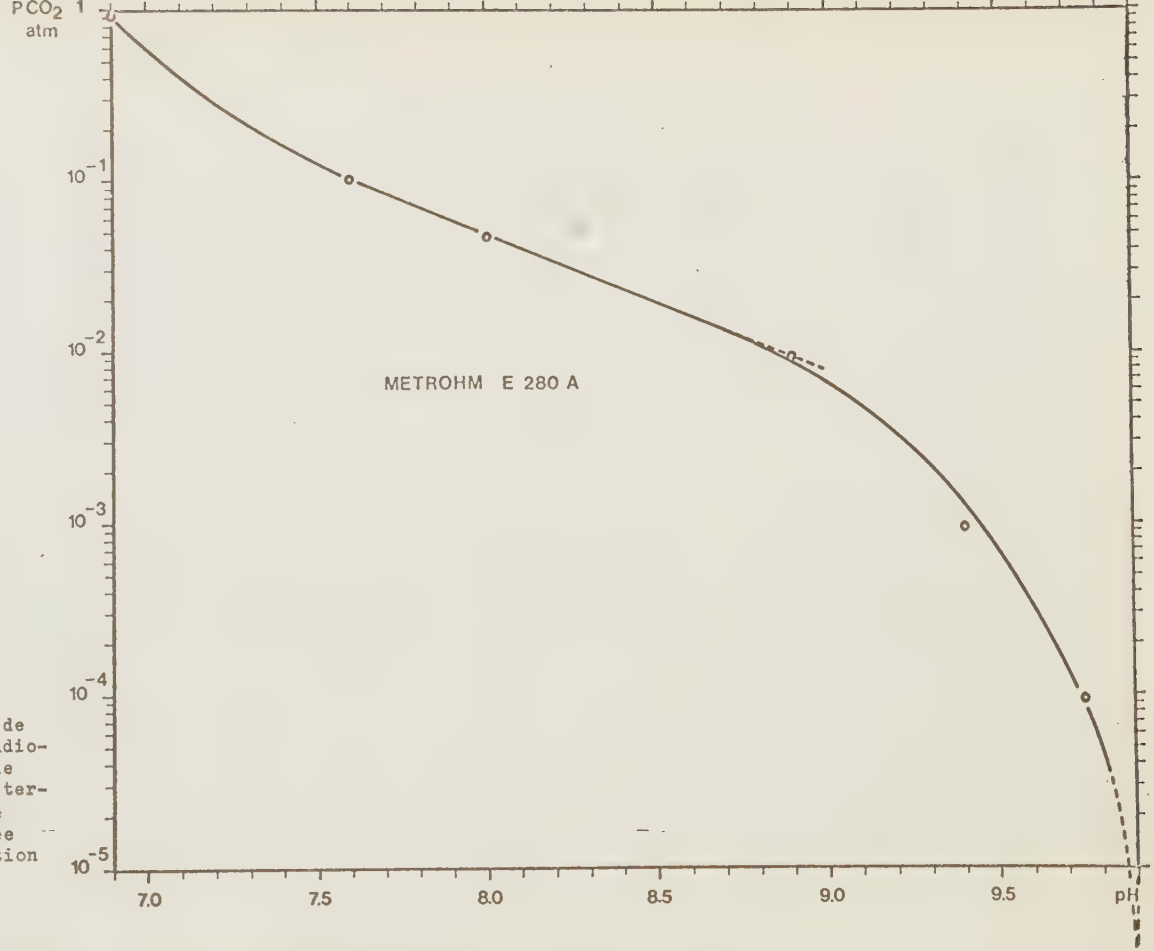


Figure 11.

Courbe d'étalonnage de l'électrode P CO_2 Radiometer E 5036, valable pour le pH-mètre de terrain, à 10° C. Cette courbe a été réalisée à partir d'une solution bidistillée.

La conductibilité électrique est une mesure très fiable. BURGER (1961) a démontré que les valeurs obtenues reflétaient presque essentiellement le contenu bicarbonaté calcique dans les eaux karstiques. RODIER (1966, p : 46) indique cependant que l'influence du pH et du degré d'ionisation des ions peut se superposer à la charge dissoute et au rôle des valences. LIND (1970, in JACOBSON et LANGMUIR, 1972) calcule ses forces ioniques à partir de la conductibilité.

Potentiel redox : Les Eh ont été déterminés au moyen d'une électrode Metrohm platine - calomel combinée, adaptée aux pH-mètres de laboratoire E 300 B et de terrain E 280 A. Rappelons que le potentiel redox donne alors, par comparaison avec l'hydrogène, une valeur absolue, ne nécessitant aucun étalonnage préalable. En accord avec le mode opératoire METROHM (E 300 B/a, 65.02 ko/sf), nous avons adopté : Eh (V) = $E_{mesuré}$ + 0,25 où 0,25 représente le potentiel propre de l'électrode de référence (calomel), corrigé du potentiel de jonction (faible pour KCl), à la température moyenne d'environ 15° C. Entre 5° et 20° C, la température ne modifie pas cette constante de façon significative.

pH : Les mêmes pH-mètres que ci-dessus ont été utilisés, avec, pour l terrain, une électrode Metrohm à basse température (tête bleue), et, en laboratoire, une électrode standard, à faible erreur alcaline (tête jaune). La lecture était faite à 0,05 unités près, respectivement 0,01 en expansion d'échelle. Nous avons étalonné au moyen d'une solution tampon à pH 7, régulièrement contrôlée. Sur le terrain, la mesure était faite à température de prélèvement, au laboratoire, entre 15° et 20° C; la mesure était considérée comme stabilisée lorsque plusieurs immobilisations puis libérations successives de l'aiguille donnaient des résultats identiques.

Température : Pour les mesures en forage, nous avons disposé d'une sonde de mesure électrique, construite et étalonnée par les Services Industriels du Locle. Dans les autres cas, un thermomètre à mercure était utilisé, qui permettait la lecture à 0,05° C près.

Déterminations en spectrophotométrie d'absorption atomique

Au début, l'appareil utilisé était un Perkin Elmer, modèle 303. Par la suite, le modèle 403 a servi aux analyses. Dans l'ensemble, la méthodologie classique a été utilisée (FISHMAN et DOWNS,

1966; PERKIN ELMER, 1964). Nous avons toujours cherché à travailler dans un domaine de quasi linéarité de la courbe absorbance - concentration, tout en évitant les dilutions. Cette condition peut être réalisée en modifiant la position du brûleur (MISEREZ, note interne de laboratoire) ou en jouant sur la sensibilité de l'enregistreur. Pour les alcalins, cette condition est réalisée lorsque 1 mg/l représente 10 à 20 % d'absorption. Pour le calcium, 100 mg/l devraient correspondre à environ 20 %. Avec le modèle 403, le problème se posait en termes différents. Au moyen de trois étalons judicieusement choisis, l'appareil livre immédiatement les valeurs en concentration. Cela représente un intérêt pratique évident : élimination de l'appréciation subjective des valeurs sur les graphes d'étalonnage, adaptation immédiate de l'échelle de mesure aux gammes à analyser, etc... Dans quelle mesure la fidélité est-elle respectée, voire améliorée? Cette question a fait l'objet de nombreux tests qui seront examinés plus loin. Cette méthode d'étalonnage interne a été systématiquement adoptée. Elle nécessite cependant l'application de mesures très strictes : choix et contrôle des trois étalons utilisés, vérification constante de la dérive (tous les dix échantillons), rectification absolue du zéro, etc...

En SAA, le problème le plus difficile à maîtriser se situe au niveau de la matrice interférente. Signalons, à ce sujet, le remarquable ouvrage de PINTA (1971). Heureusement, les eaux karstiques présentent une matrice relativement simple. Toutes les déterminations ont été réalisées avec une flamme air - acétylène. Les alcalins avec une flamme oxydante à température suffisamment basse pour éliminer la ionisation et l'influence réciproque de ces éléments. Le sodium ne présente pas de difficultés; en revanche, FISHMAN et DOWNS (loc. cit.) notent une influence du sodium sur la détermination du potassium. Ils préconisent alors l'addition de sodium aux étalons et échantillons, de telle sorte que la concentration en Na^+ soit toujours proche de 200 mg/l. Dans notre cas, la concentration en sodium est suffisamment faible et proche de celle en potassium pour que cette opération ne soit pas nécessaire. Un essai, basé sur la "technique d'addition de l'étalon" (WILLARD et al., 1965, p : 280), nous a tranquillisé à cet égard. Les alcalino-terreux et le fer nécessitent une flamme réductrice. FISHMAN et DOWNS (loc. cit.) préconisent

l'adjonction d'une solution chlorhydrique d'oxyde de lanthane, tant pour le calcium que pour le magnésium et le strontium. Les interférences possibles sont dues aux phosphates, sulfates et à l'aluminium. On cite aussi les interférences réciproques entre alcalino-terreux, celles du sodium, du potassium et des nitrates, mais pour des concentrations qui n'interviennent pas ici. Sur plus de 100 échantillons d'eau karstique à matrices diverses, nous avons vérifié que l'adjonction d'oxyde de lanthane ne modifie en rien les résultats en magnésium et strontium. La correction est du moins inférieure à tout autre écart (appareillage, solutions étalon, etc...). Pour éviter toute dilution superflue et préjudiciable, nous avons déterminé ces deux éléments sans adjonction de La_2O_3, en accord avec PERKIN ELMER (loc. cit.). Le calcium, en revanche, ne peut être déterminé en milieu neutre et exempt de La_2O_3. Les valeurs seraient alors systématiquement trop faibles, voir Fig. 12. Pour des matrices à peu

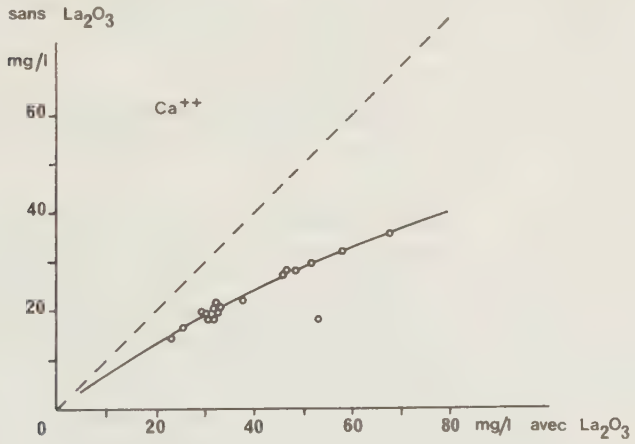


Figure 12. Effet de matrice : influence de La_2O_3 sur l'analyse du calcium (échantillons VALSER)

près identiques quant aux autres éléments, on constate un "affaissement" de la relation "avec et sans La_2O_3" aux abords des concentrations les plus élevées. Etalons et échantillons ont toujours été additionnés d'une solution à 10 % La_2O_3 en milieu HCl env. 18 %. 1 ml de cette solution était ajouté à 10 ml d'échantillon ou d'étalon, 24 h avant l'analyse.

Dans la mesure du possible, les solutions d'étalonnage ont été préparées à partir de sels hydratés et à poids moléculaire élevé. Les solutions de stockage étaient à 1000 mg/l; le jeu d'étalons était renouvelé de 6 mois en 6 mois, voire moins, les séries confrontées deux à deux.

Déterminations en colorimétrie automatique

La détermination colorimétrique en continu (Auto Analyzer Technicon) présente d'autres avantages qu'un gain de temps. L'élimination de toute manipulation et la durée fixe s'écoulant entre addition des réactifs et détermination photométrique accroissent la reproductibilité des mesures. Nous avons adopté les méthodes suivantes :

silice : coloration jaune du silicomolybdate d'ammonium, à pH 1,2 et en présence d'acide oxalique pour éliminer l'interférence des phosphates; filtre : 420 mμ. La coloration propre des échantillons est soustraite (réf : TECHNICON, Industrial Method 7-68 W; RODIER, 1966, p : 138).

sulfates : turbidimétrie de $BaSO_4$ stabilisé avec la gélatine, en milieu chlorhydrique; filtre : 465 mμ (réf : TECHNICON, S 9).

nitrates + nitrites : réduction des nitrates en nitrites, au moyen d'hydrazine, à pH 9,6, puis diazotation de l'acide sulfanilique et réaction finale avec l'α-naphtylamine; filtre : 533 mμ (réf : BRITT, 1962). La part des nitrites initiaux est très faible par rapport à celle des nitrates.

orthophosphates : formation de l'acide molybdophosphorique, en milieu sulfurique; puis réduction en bleu de molybdène, au moyen de l'acide ascorbique; filtre 660 mμ (réf : TECHNICON, Industrial Method 1-68 W; RODIER, 1966, p : 112).

Chaque série était, à l'analyse, encadrée de deux étalonnages. Concernant les solutions étalon, les mêmes principes qu'en SAA étaient appliqués.

Duretés et résidu sec : La dureté totale (C3) a été effectuée

selon la méthode classique au Complexon III 0,05 m, avec le noir Eriochrome T comme indicateur et en milieu tamponné à pH 10. Les résultats sont exprimés en mg/l $CaCO_3$. Sur la burette, la lecture se faisait à 0,05 ml près (réf : SIEGFRIED, Complexon, 1961; Laboratoire Cantonal, Neuchâtel, note interne).

La dureté temporaire (TAC) était titrée par HCl 0,1 n, avec le méthyl-orange comme indicateur, jusqu'au virage jaune sombre; résultats en mg/l $CaCO_3$, lecture à 0,05 ml près. (réf : Laboratoire Cantonal, note interne).

Le résidu sec était obtenu par évaporation lente de 100 ml dans une capsule de quartz, desséché ensuite durant 2 h à l'étuve (103° - 105° C), puis pesé après refroidissement au dessicateur (réf : Laboratoire Cantonal, note interne).

Dans presque tous les cas, on a : Résidu sec > C3 > TAC. La signification relative de ces trois mesures peut être schématisée ainsi :

Résidu sec —(- charge non calcique magnésienne)→ C3 virage final 1) —(- colloïdes et complexes)→

C3 virage premier —(- charge calcique magnésienne non bicarbonatée (sulfates, p.ex.))→ TAC virage final

—(- calcite en suspension)→ TAC virage premier

Substances humiques : Ce terme englobe ici une grande part d'acides humiques et fulviques. Nous avons adopté le mode de mesure par spectrophotométrie UV, à 270 mμ (LINDQVIST et BERGMAN, 1966; STANISAVLIEVICI, 1966; FAHNRICH et SOUKUP, 1964; DELBROUCK, 1969). Ce dernier auteur montre que l'interférence de SiO_2, NO_3^-, NO_2^- et Fe^{++} est exclue aux abords de la longueur d'onde adoptée. Seul l'ion ClO^- pourrait interférer, vers des valeurs supérieures à 10 mg/l. Nous avons utilisé un spectrophotomètre Hitachi Perkin Elmer à double faisceau et déroulement de spectre. Les extinctions obtenues ont été comparées à des dilutions successives d'une solution extraite de la tourbe. Les chapitres 7 et 9 seront plus explicites à ce sujet. Pour l'instant, nous nous contentons de donner, en Fig. 13, deux spectres caractéristiques. Les valeurs

---

1) immédiat après acidification préalable à l'acide chlorhydrique

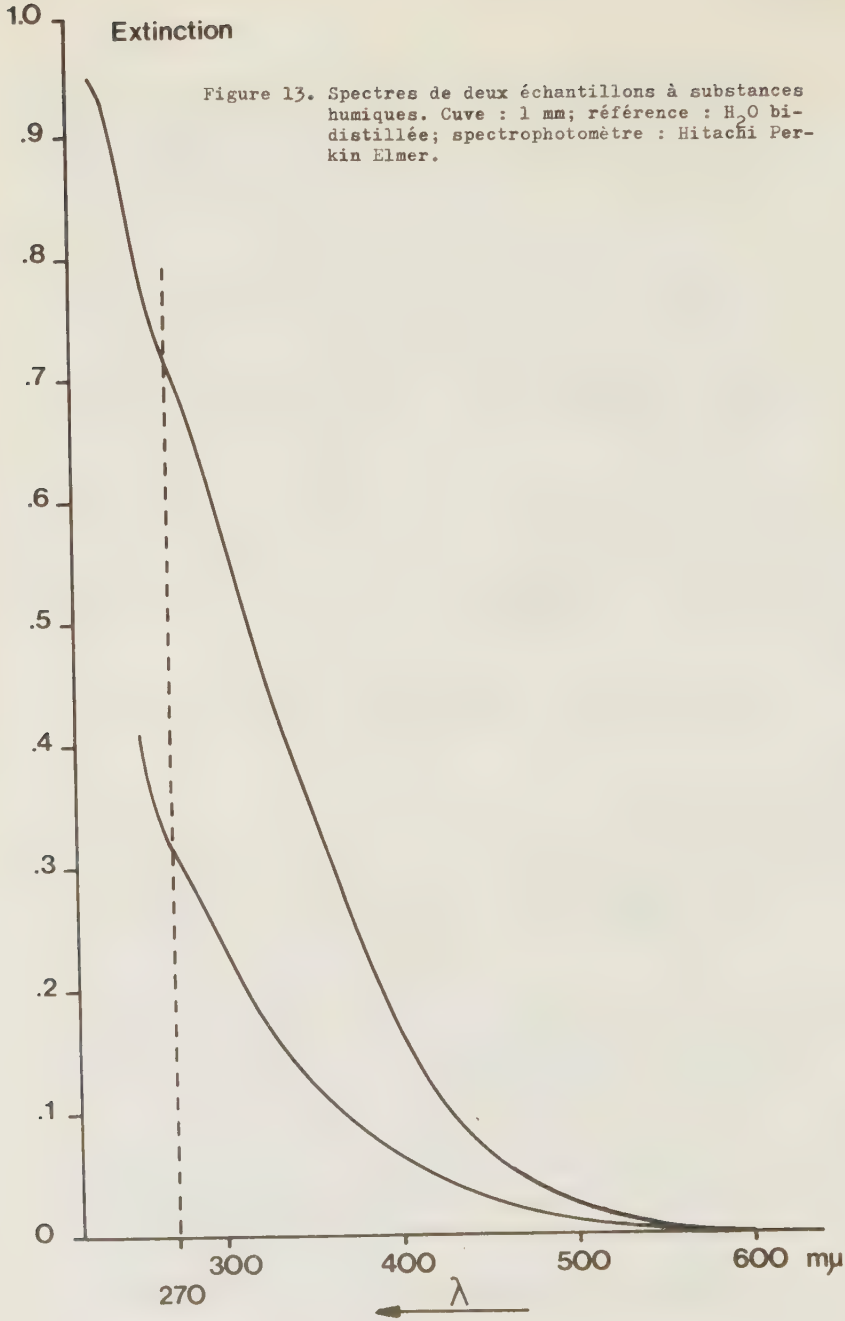


Figure 13. Spectres de deux échantillons à substances humiques. Cuve : 1 mm; référence : H_2O bidistillée; spectrophotomètre : Hitachi Perkin Elmer.

obtenues par la méthode spectrophotométrique devraient être proportionnelles au "contenu en matière organique" défini par BRAY (1972) pour les eaux karstiques et par d'innombrables auteurs sur un plan plus général. Rappelons que, dans ce cas, la méthode d'oxydation au permanganate ou au bichromate peut être utilisée.

Oxygène dissous : La méthode WINKLER a été adoptée. En bref, il s'agit de l'oxydation de Mn^{++} en milieu alcalin. Les états d'oxydation supérieurs de cet élément porteront, à leur tour, la valence du iodure (-I) à O, dès l'acidification de la solution. La titration est complétée par réduction du iode au moyen de $Na_2S_2O_3$ 0,05 n, en présence d'amidon (réf : Laboratoire Cantonal, note interne). La burette à piston que nous avons utilisée permettait la lecture à 0,01 ml près.

Chlorures : Nous avons adopté une méthode potentiométrique, automatisée sur appareil Metrohm et affinée par STETTLER et TRACHSEL, du Laboratoire des Eaux de la Ville de Neuchâtel (communication orale). La titration était effectuée au nitrate d'argent, en milieu nitrique; lecture à 0,01 ml près.

Aluminium : Dosage effectué, très épisodiquement, sur un colorimètre Zeiss; coloration rouge avec l'aluminon (aurine tricarboxylate d'ammonium), en milieu tampon acétique. L'interférence du fer est écartée grâce à l'acide thioglycolique. Filtre : 525 mμ. (réf : RODIER, 1966, p : 216).

2.3. Fidélité

Avant de donner la limite de confiance propre à chaque élément, il nous paraît utile d'émettre quelques considérations générales. La fidélité d'un mode analytique donné dépend de plusieurs facteurs à caractère aléatoire. Ce sont principalement :

a) les écarts liés à l'appareillage et à son mode d'utilisation

b) les écarts liés aux manipulations des échantillons et étalons

c) les écarts liés aux effets de matrice

d) les écarts liés à la conservation, voire à l'homogénéité des échantillons et étalons.

Il est difficile d'en fixer les parts relatives et nous nous contenterons d'en examiner quelques aspects :

Fidélité sur l'appareillage, selon le mode d'utilisation : exemple de la SAA, modèle 403

Le Tableau 6 décrit une succession de tests effectués sur un échantillon NOIRAI. Nous éliminons tout autre facteur, en choisissant un échantillon filtré et homogénéisé par agitation constante et en adoptant une seule série d'étalons par élément. Chaque test est caractérisé par les conditions opératoires suivantes :

test I : dosage en concentration (3 étalons fournis à l'appareil); 1 étalonnage, puis 10 passages successifs de l'échantillon; ligne de base chaque fois remise à zéro au moyen d'un blanc; détermination individuelle sur 100 comptages (average 100). Le facteur humain intervient au niveau de l'étalonnage de l'appareil.

test II : dosage en concentration (3 étalons); étalonnage, puis 1 passage de l'échantillon (average 100); l'étalonnage est ensuite déréglé; ces opérations sont effectuées à 6 reprises.

test III: dosage en absorbance (4 à 5 étalons); chaque étalon mesuré 1 X, puis 10 passages successifs de l'échantillon; détermination individuelle sur average 100. La double estimée de l'écart-type relatif est calculée tout d'abord sur les résultats bruts en absorbance, puis sur les concentrations, après qu'un seul opérateur ait dessiné la courbe d'étalonnage et estimé les 10 transformations absorbance - concentration.

test IV : dosage en absorbance (4 à 5 étalons); passage et mesure de la série d'étalons, puis 1 détermination de l'échantillon (average 100); la flamme est ensuite éteinte (mais le brûleur n'est pas refroidi), l'appareil est déréglé (gain); ces opérations sont effectuées à 6 reprises. L'écart est, tout d'abord, calculé sur les 6 résultats en absorbance obtenus. Ensuite, chaque série fait l'objet d'un graphe d'étalonnage, dont l'élaboration et la transformation absorbance - concentration sont confiée à 1 ou plusieurs personnes, suivant les cas. L'écart est encore calculé sur la base de ces valeurs en concentration.

Chaque fois, la concentration de l'échantillon est choisie de telle manière que l'on soit situé dans la zone de linéarité des transformations absorbance - concentration.

Elément	test I 2 V % sur mg/l	test II 2 V % sur mg/l	test IIIa 2 V % sur abs.	test IIIb 2 V % sur mg/l	test IVa 2 V % sur abs.	test IVb 2 V % sur mg/l
magnésium	1,44	1,93	1,47	1,77	1,05	1,55 3 personnes
sodium	1,88	3,55	0,86	1,21	2,53	1,36 1 personne
potassium	2,63	2,72	2,11	2,27	4,46	4,70 1 personne

Tableau 6. Tests en SAA. I et III : n = 10 II et IV : n = 6

$V = \frac{s}{\bar{x}}$ $V\% = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$ avec s = estimée de l'écart-type

Plusieurs conclusions s'imposent à ces résultats :

1. Dans la plupart des cas, I étant inférieur à II et IIIa inférieur à IVa (sauf Mg), il est préférable de grouper les échantillons en une seule et même série (toute considération portant sur la conservation et la préparation des échantillons et étalons étant par ailleurs négligée).

2. Tous calculs effectués, il paraît indifférent de travailler en concentration ou en absorbance sur une même série (comparer I et IIIb). En revanche, sur plusieurs séries, le sodium devrait être analysé en absorbance, le potassium en concentration (II et IVb).

3. En absorbance, l'estimation sur les graphes ne dépend pas de l'opérateur, mais de la position de l'échantillon pointé sur le graphe (colonne IVb pour elle seule; colonnes IVa et IVb).

Domaine de concentrations idéal : exemples de la SAA et du Technicon

D'une manière générale, la fidélité est optimale dans la partie linéaire supérieure de la relation concentration - absorbance. Jusque dans une zone relativement peu "aplatie" de la courbe d'étalonnage, la diminution des écarts relatifs aux plus fortes concentrations est démontrée sur les Fig. 14 a) et b). En a) : test effectué en absorbance sur le magnésium; chaque point est la moyenne de 6 valeurs; chaque passage d'une gamme-étalon est

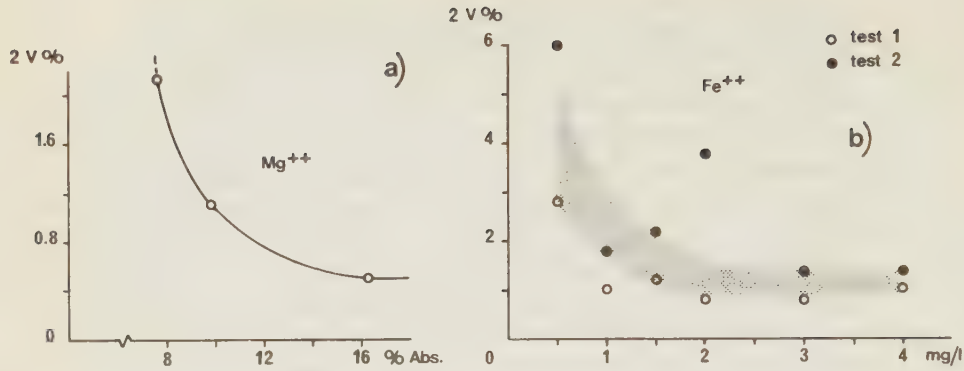


Figure 14. Tests de fidélité en fonction des concentrations
a) SAA b) Technicon 2 V % = double estimé de l'écart-type relatif, en %

suivi d'un arrêt de flamme et du déréglage de l'appareil. En b), test effectué au Technicon sur le fer (méthode au TPTZ, Technicon, Industrial Method 6-68 W); chaque point est la moyenne de 6 valeurs; deux essais distincts sont considérés; les gammes-étalon se succèdent immédiatement, sans arrêt de l'appareil. Dans chaque cas, il s'agissait de solutions étalon - toujours les mêmes - soigneusement agitées. Les conditions opératoires sont telles que l'appareillage seul est en cause.

Evaluation des causes d'erreur

Nous venons d'évoquer deux aspects du problème de la fidélité. Auparavant, nous avions discuté des tests "conservation" et "effet de matrice" (avec et sans La_2O_3). Les causes d'erreur possibles peuvent être évaluées sur la base d'une série d'échantillons analysés à deux reprises. Les Fig. 15 en donnent quelques exemples. $\Delta x = x_2 - \bar{x}$ (écart de la seconde détermination par rapport à la moyenne) est reporté en fonction de la moyenne $\bar{x}$, calculée à partir des paires.

En a) : des analyses d'eau provenant des piézomètres; les deux séries de mesures ont été effectuées à la suite, avec des étalons semblables; Δx n'est pas dépendant de $\bar{x}$ et prend toutes valeurs; on attribue les écarts à une instabilité au niveau de l'appareil (flamme, électronique, etc...)

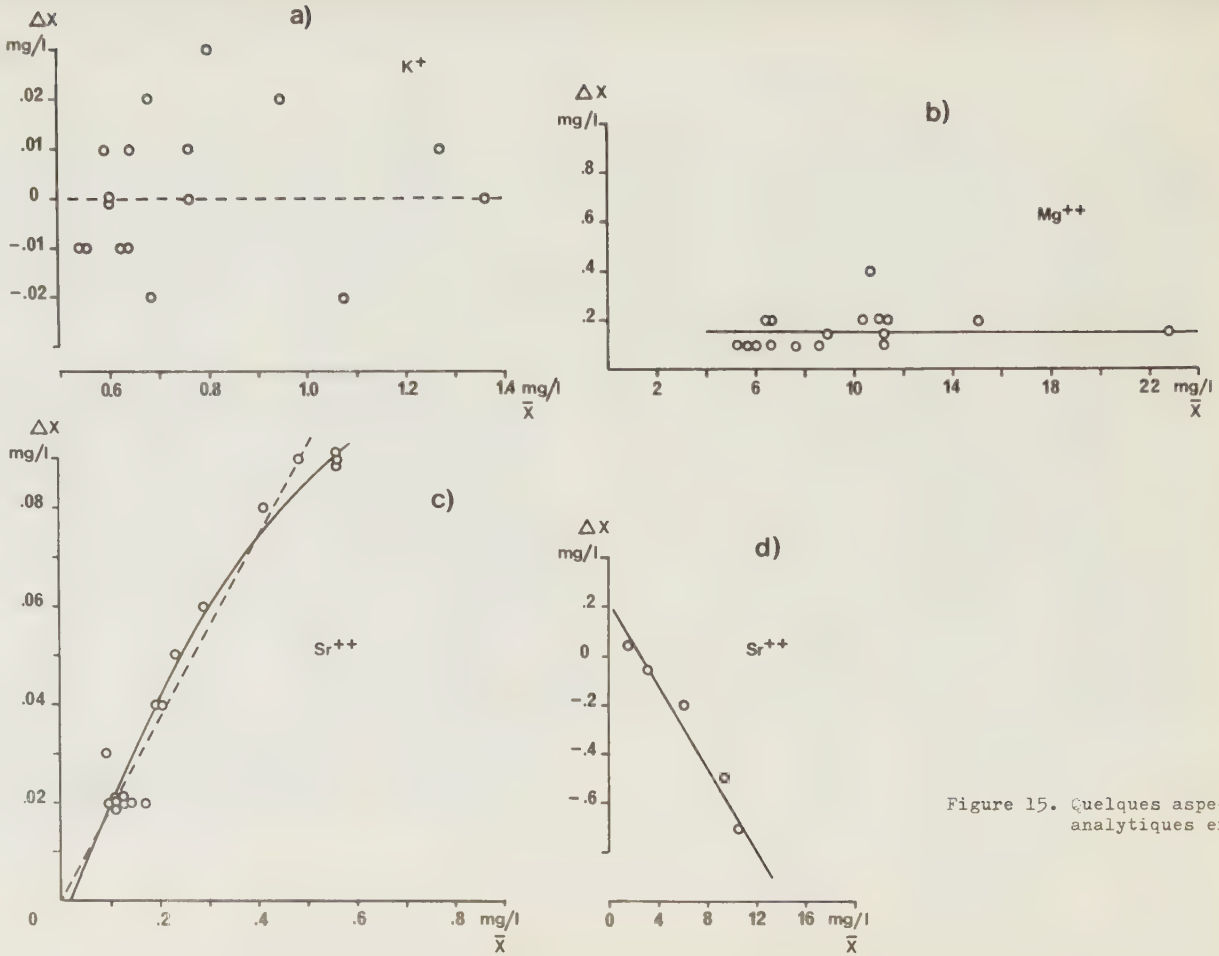


Figure 15. Quelques aspects analytiques en SAA

En b) : mêmes échantillons et conditions opératoires semblables; Δx est constant; on attribue l'écart à un brusque saut au niveau de l'appareil, intervenant entre les deux séries. Ce cas pourrait aussi illustrer l'écart, constant, produit par deux gammes-étalon différentes.

En c) : des échantillons de la série VALSER; les deux déterminations ont été effectuées à 8 mois d'intervalle, avec La_2O_3 la première fois; Δx augmente avec $\bar{x}$. Le vieillissement n'est pas en cause (Δx serait constant ou indépendant de $\bar{x}$); les effets de matrice sont possibles, mais, par analogie avec Ca^{++}, peu probables (Δx devrait alors être négatif); les écarts sont attribués à un dosage effectué dans la partie non linéaire de la courbe concentration - absorbance.

En d) : des eaux de piézomètres; les deux séries sont analysées le même jour, la première fois avec La_2O_3; le vieillissement n'est pas à considérer; les effets de matrice restent réservés, quoique peu probables selon notre expérience; l'étalonnage est en cause, dans la partie supérieure de la courbe.

En excluant les problèmes de conservation, tant pour les échantillons que pour les étalons, notre programme analytique est assumé avec les reproductibilités suivantes (Tableau 7) :

Paramètre	Domaine usuel (sans modification d'échelle ni dilution)	Fidélité (double estimé de l'écart-type relatif
CALCIUM	10 - 120 mg/l	± 1 - 3 %
MAGNESIUM	0,5 - 30 mg/l	± 1 - 2 %
SODIUM	0,2 - 3 mg/l	± 1,5 - 3 %
POTASSIUM	0,2 - 3 mg/l	± 2 - 4,5 %
STRONTIUM	0,05 - 4 mg/l	± 2 - (20)%
FER	0,05 - 2 mg/l	± 2 - (20)%
SILICE (SiO_2)	0,5 - 10 mg/l	± 2 - 5 %
SULFATES	1 - 50 mg/l	± 10 - 20 %
NITRATES + NITRITES	0,2 - 10 mg/l	± 2 - 5 %
ORTHOPHOSPHATES	0,1 - 10 mg/l	± 2 - (20)%
ALUMINIUM	0,02 - 1 mg/l	± 5 - 10 %
CHLORURES	0,2 - 20 mg/l	± 2 - 5 %

Tableau 7. Fidélité dans le domaine analytique usuel
( ) = dans la gamme des plus faibles valeurs indiquées
(suite en page suivante)

OXYGENE DISSOUS	1 - 20	mg/l	± 2 - 5 %
DURETE TOTALE	10 - 500	mg/l	± 1 - 3 %
DURETE TEMPORAIRE	10 - 500	mg/l	± 2 - 5 %
RESIDU SEC	10 - 500	mg/l	± 2 - 5 %
CONDUCTIBILITE ELECTRIQUE	300 - 500	$\mu mhos.cm^{-1}$	± 1 %
pH	5,6 - 8,4		± 0,5 %
P CO_2	10^{-3} - 10^{-1}	atm	± 2,5 % (sur le log)
Eh	-450 à +950	mV	± 1 - 2 %
SUBSTANCES HUMIQUES	10 - 80 % extinction		± 1 - 5 %

Tableau 7. (suite)

Comme on le verra, ces écarts sont nettement inférieurs aux variations naturelles significatives. Les erreurs accidentelles sont naturellement réservées, en particulier dans la préparation des solutions étalon de stockage (1000 mg/l).

3. EXPRESSION DES RESULTATS

3.1. Terminologie chimique

Sauf indication spéciale, les résultats des analyses sont exprimés et traités en mg/l. Pour un contenant (H_2O) à densité proche de 1, ces concentrations sont assimilables à des parties par million (ppm). Les travaux américains généralisent d'ailleurs l'emploi du terme ppm pour les solutions aqueuses. Lorsque ces résultats sont exprimés différemment, on spécifie :

$[X]$ = concentration de l'ion X, en moles/l
(X) = activité de l'ion X

Rappelons que ces deux termes sont reliés entre eux par le coefficient d'activité f_X propre à chaque ion :

$$(X) = f_X [X]$$

Les ions complexes ou appariés, bien que négligeables hors des saumures concentrées (GARRELS et CHRIST, 1967, p : 88), seront notés $CaCO_3^{\circ}$, $MgSO_4^{\circ}$, $NaCO_3^{-}$, $MgHCO_3^{+}$, etc...

Dans les équations, les constituants solides sont accompagnés du signe (s), les constituants en solution du signe (aq), les constituants de la phase gazeuse, dissous ou non, du signe (g).

Pour répondre aux besoins de l'analyse thermodynamique, on exprimera souvent les concentrations et activités en termes de p[X]

et p(X), représentant le log changé de signe des concentrations molaires, respectivement des activités : $p[X] = -\log[X]$ et $p(X) = -\log(X)$. On comprend aisément que, pour des eaux à force ionique faible (f_X proche de 1), on puisse écrire : $p[X] \cong p(X)$.

Les formules de transformation suivantes ont été adoptées :

$[Me_{tot}] = \text{Résidu sec} \cdot 10^{-5}$

Me_{tot} représente, hypothétiquement, la somme de tous les cations ramenés au poids moléculaire de Ca^{++}.

$[Me^{++}] = C3 \cdot 10^{-5}$
(C3 en mg/l $CaCO_3$)

$[Me^{++}] = [Ca^{++}] + [Mg^{++}]$ représente le total des alcalino-terreux majeurs (réf : ROQUES, 1963; MISEREZ, 1971 a).

$[HCO_3^-] = 2 \cdot TAC \cdot 10^{-5}$
(TAC en mg/l $CaCO_3$)

réf : ROQUES, loc. cit.
MISEREZ, loc. cit.

$[Ca^{++}]_{C3} = [Me^{++}] - [Mg^{++}]$

$[Me^{++}]$ est obtenu à partir de C3, selon les réf. ci-dessus. Formellement, on pourrait aussi envisager : $[Me^{++}] = TAC \cdot 10^{-5}$, puis : $[Ca^{++}]_{TAC} = [Me^{++}] - [Mg^{++}]$.

Nous avons vérifié qu'en général $[Ca^{++}]_{C3}$ correspond mieux à la valeur réelle (SAA) lorsque Mg^{++} est faible et que $[Ca^{++}]_{TAC}$ s'applique lorsque Mg^{++} est élevé. Mais c'est surtout lorsque C3 - TAC est grand (SO_4^{--} élevé) que $[Ca^{++}]_{TAC}$ s'imposerait. En fait, ces deux critères sont liés, en raison de l'association géochimique Mg^{++} - SO_4^{--}.

$[Ca^{++}]_{SAA} = \frac{mg/l\ Ca}{40,08} \cdot 100 \cdot 10^{-5}$

$[Ca^{++}]_{SAA}$ n'est pas toujours utilisable lorsque les analyses ont été différées (voir 1 et 2, chap. 2).

$[Mg^{++}] = \frac{mg/l\ Mg}{24,31} \cdot 100 \cdot 10^{-5}$

$[Sr^{++}] = \frac{mg/l\ Sr}{87,62} \cdot 100 \cdot 10^{-5}$

$[Na^+] = \frac{mg/l\ Na}{22,99} \cdot 100 \cdot 10^{-5}$

$[K^+] = \frac{mg/l\ K}{39,10} \cdot 100 \cdot 10^{-5}$

$[SO_4^{--}] = \frac{mg/l\ SO_4}{96,06} \cdot 100 \cdot 10^{-5}$

$[NO_3^-] = \frac{mg/l\ NO_3}{62,01} \cdot 100 \cdot 10^{-5}$

$[H_4SiO_4] = 2,66 . mg/l\ SiO_2 \cdot 10^{-5}$ KRAUSKOPF (1956, in WHITE, HEM et WARING, 1963) suggère que la silice est, dans la plupart des eaux naturelles, sous forme d'acide silicique à molécules dispersées (monomère).

$[Cl^-] = \frac{mg/l\ Cl}{35,45} \cdot 100 \cdot 10^{-5}$

$[Fe^{++}] \cong [Fe]_{tot} = \frac{mg/l\ Fe}{55,85} \cdot 100 \cdot 10^{-5}$ La prédominance du ion ferreux fait l'objet d'un examen au chapitre 9.

$[O_2] = \frac{mg/l\ O_2}{32} \cdot 100 \cdot 10^{-5}$

$pCO_2 = - \log P\ CO_2$

$[PO_4^{---}] = \frac{mg/l\ PO_4}{94,97} \cdot 100 \cdot 10^{-5}$

3.2. Rappel statistique

(ref : DOERFEL,1966; GIRAULT, 1967; OLIVETTI : Statistik Programma 101; IBM : Scientific Subroutine Programs).

L'outil statistique utilisé dans cette étude est des plus simplifié.

Dans la plupart des cas, le caractère génétique d'une série d'échantillons d'eau donnés est bien caractérisé par l'ensemble des moyennes : $\bar{x}$, $\bar{y}$,... 1) et de leurs écarts-type (déviations standard) : σ_x, σ_y,... On a :

Estimée de l'écart-type sur x : $s_x = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum(x - \bar{x})^2}$

Estimée de l'écart-type sur y : $s_y = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum(y - \bar{y})^2}$

Double estimée de l'écart-type relatif : $2\ V\ \% = \frac{2\ s_x}{\bar{x}} \cdot 100$

Choisissant une variable indépendante x, il est possible de tenter la régression linéaire liant une variable dépendante y à x :

---

1) WHITE, HEM et WARING (1963) utilisent plutôt les médianes pour caractériser l'origine d'une eau.

$y = A + Bx$ avec : $A = \bar{y} - B\bar{x}$ et : $B = \dfrac{\Sigma xy - n\bar{x}\bar{y}}{\Sigma x^2 - n\bar{x}^2}$

Le coefficient de corrélation simple est défini par :

$$r = \frac{\Sigma xy - n\bar{x}\bar{y}}{\sqrt{(\Sigma x^2 - n\bar{x}^2)(\Sigma y^2 - n\bar{y}^2)}} \cong B.\frac{s_x}{s_y}$$

La signification de ce coefficient de corrélation, compris entre -1 et 1, dépend de nombreux facteurs : nombre de couples (n), distribution des points sur la droite de régression, etc... Il faudra en tenir compte lors de l'interprétation. De plus, les parentés obtenues pourront être, du point de vue géochimique, purement fortuites ou seulement indirectes (chapitre 4, sous-chapitre 1.).

Choisissant plusieurs variables indépendantes, par exemple x et y, il est possible d'évaluer la régression linéaire multiple liant une variable dépendante z à x et y : $\tilde{z} = A + Bx + Cy$

En particulier, le coefficient de corrélation multiple liant z aux deux variables x et y sera donné par :

$$r_{z.xy} = \sqrt{\frac{r_{xz}^2 + r_{yz}^2 - 2r_{xy}r_{xz}r_{yz}}{1 - r_{xy}^2}}$$

Quant aux coefficients de régression, ils seront tels que :

$\sum(z - A - Bx - Cy)^2$ soit minimum, c'est à dire que :

$$B\Sigma(x - \bar{x})^2 + C\Sigma(x - \bar{x})(y - \bar{y}) = \Sigma(x - \bar{x})(z - \bar{z})$$

et : $$B\Sigma(x - \bar{x})(y - \bar{y}) + C\Sigma(y - \bar{y})^2 = \Sigma(y - \bar{y})(z - \bar{z})$$

A est donné par : $A = \bar{z} - B\bar{x} - C\bar{y}$

Finalement, une régression de type parabolique est définie par une régression quadratique : $\tilde{y} = A + Bx + Cx^2$, dans le cas le plus simple. Les coefficients A, B et C sont définis par le principe de Gauss du plus petit écart quadratique.

La forme quadratique $Q = \sum(y - \tilde{y})^2$ tend au minimum lorsque :

$$An + B\Sigma x + C\Sigma x^2 = \Sigma y$$

$$A\Sigma x + B\Sigma x^2 + C\Sigma x^3 = \Sigma xy$$

$$A\Sigma x^2 + B\Sigma x^3 + C\Sigma x^4 = \Sigma x^2 y$$

Tous les calculs ont été effectués sur Olivetti Programma 101 et IBM 1130.

Chapitre 3

CONTENU CHIMIQUE DES EAUX KARSTIQUES JURASSIENNES

1. CARACTERE GENERAL

Observé aux exutoires, le contenu chimique des eaux karstiques jurassiennes est de caractère bicarbonaté calcique. Localement, la charge en magnésium peut s'accroître, tout en restant fort éloignée du rapport $\frac{(Mg^{++})}{(Ca^{++})} = 1$ significatif d'un environnement essentiellement dolomitique (WHITE, HEM et WARING, 1963; JACOBSON et LANGMUIR, 1970; HOLLY, 1958; HARMON, 1971; etc...). Il est évident que des variations importantes dans la composition chimique des eaux ne se produisent qu'en fonction de la nature lithologique des terrains traversés. Cette formulation lapidaire ne suffit pas. En raison des mélanges finalement réalisés à l'exutoire et des réajustements d'ordre physico-chimique (ce qui sera abondamment discuté par la suite), les émergences reflètent surtout l'ultime phase géochimique de leur histoire. Comme SHUSTER et WHITE (1971), nous avons observé que le rapport $(Mg^{++})/(Ca^{++})$ ne s'y accroît que dans la mesure où l'orifice est situé dans un niveau dolomitique ou riche en magnésium. Cette condition n'a été observée que sur les flancs nord et sud du Chasseral et, dans ce cas seulement, le rapport $(Mg^{++})/(Ca^{++})$ dépasse 0,1. Le temps de séjour des eaux à ce niveau est cependant trop bref pour que le rapport s'approche de l'unité.

Localement, les hétérogénéités de la roche encaissante peuvent augmenter, temporairement mais d'une manière appréciable, la charge en certains éléments. C'est le cas du sodium, des sulfates et surtout du strontium, aux abords des niveaux gypseux ou anhydritiques. Ce fait est attesté dans les piézomètres recoupant les étages portlandiens et purbeckiens. C'est ainsi que FOBREV a révélé, au 30.10.68, 48,5 mg/l de strontium en prélèvement STASUR (les teneurs en Mg^{++} et SO_4^{--} étaient également exceptionnellement élevées). Signalons qu'aux exutoires, la teneur en strontium dépasse rarement 1 mg/l ($Sr^{++} = 0,26 \pm 0,10$ mg/l à la source de l'Areuse).

1.1. Charge solide et charge dissoute

Tout autre facteur étant négligé, la vitesse de l'érosion - mécanique ou chimique - dépend étroitement de la surface de

contact solide - liquide (SCHOELLER, 1962, p : 308; BACH, 1950, CORBEL, 1957, p : 443, toutes références citées par AUBERT, 1969). Cette surface est accrue dans deux cas :

a) lorsque le support solide présente une configuration à surface maximum (squelette des sols, densité de la fissuration dans la roche mère (AUBERT, 1969)

b) lorsque le rapport surface/volume de la veine liquide est élevé (ROQUES, 1963).

Dans une première phase, le fluide tendra à "agresser" physiquement ou chimiquement la roche encaissante aux endroits de moindre résistance, par exemple dans le calcaire pur, aux intersections de diaclases, sur les reliefs marqués, etc... Cette action libérera des grains à caractère plus ou moins soluble. Puis ces suspensions solides seront dissoutes ou abrasées à leur tour. En conséquence, il apparaît clairement que la dissolution n'est pas obligatoirement opérée sur le calcaire en place.

La nature de la charge solide ou fraction filtrable est de deux ordres. On y distingue :
- la fraction soluble dans HCl 10 % volume (carbonates)
- la fraction insoluble, aux mêmes conditions (silicates).

Les eaux qui s'infiltrent à travers les sols sont rarement limpides. Aux environs du Cachot, nous avons récolté des eaux s'infiltrant dans un sol calcaire à forte pente. L'alimentation en était assurée par les eaux de fonte d'une dépression à neige. Nous avons creusé une première tranchée immédiatement sous le front de neige, une autre quelque 2,50 m en aval. L'échantillon amont, peu minéralisé, ne présentait aucun trouble; au contraire, l'échantillon aval contenait des charges solide et dissoute importantes. Les troubles avaient une granulométrie comprise entre 0,45 et 0,2 µ. Le Tableau 8 montre la nature chimique des charges, totale, dissoute et solide (par différence).

Une partie de la charge solide reste stationnée au niveau des sols, soit sous forme d'insolubles, soit sous forme de grains très fins qui seront repris par l'attaque ultérieure des eaux agressives. Une bonne part des particules est cependant entraînée jusqu'à la nappe. Les exutoires n'exportent, semble-t-il, aucune charge solide importante, sauf en forte crue ou, pour les émergences temporaires, durant la période d'amorçage. Mais il est très difficile d'apprécier l'aspect quantitatif du phénomène. Pour cela, il faudrait réaliser une filtration en continu.

Elément	échantillon amont	échantillon aval		
		charge totale *	charge dissoute	charge solide
pH	6,46	7,02	----	----
C3	2,5 mg/l	----	----	----
TAC	7,5 "	----	15,0 mg/l 1er virage	----
Ca^{++}	1,29 "	6,22 1) mg/l	3,34 mg/l	2,88 mg/l
Mg^{++}	0,05 "	0,87 1) "	0,36 "	0,51 "
Sr^{++}	0,04 "	0,02 1) "	0,02 "	0,00 "
Na^{+}	0,02 "	3,94 1) "	1,85 "	2,09 "
K^{+}	0,10 "	4,21 1) "	0,82 "	3,39 "
$Fe^{++(+)}$	0,12 "	11,6 1) "	0,23 "	11,4 "
SO_4^{--}	5,75 "	67,1 2) "	4,35 "	62,7 "
SiO_2	$\leq$ 0,4 "	6,6 2) "	1,4 "	5,2 "
PO_4^{---}	0 "	10,0 2) "	----	----
NO_3^{-}	----	0,45 2) "	----	----

Tableau 8. Charge solide et dissoute d'une eau d'infiltration

Notes au Tableau 8

* les échantillons non filtrés sont passés tel quel à l'analyse; ces résultats n'ont qu'un caractère indicatif.

1) en SAA; ces résultats reflètent des minima possibles.

2) au Technicon; ces résultats reflètent des maxima possibles.

Dans la majorité des cas, on peut cependant admettre que la dissolution complète des particules calcaires et la sédimentation des insolubles se réalise vraisemblablement dans la zone non saturée et dans la nappe. Les eaux d'infiltration recueillies en caverne sont localement ou épisodiquement troublées, surtout lorsque la couverture quaternaire susjacente fait défaut. Dans ce cas, la présence de troubles infimes augmente surtout la teneur en potassium, sans qu'il nous ait été possible de déterminer à quel point cet élément est lié aux argiles en suspension et à leurs colloïdes ou dans quelle mesure la flamme de la SAA peut dissocier sélectivement les particules solides riches en K^{+}.

Dans les piézomètres, les prélèvements STASUR et STAPRO sont presque toujours limpides, à l'exception des précipités du fer. Au contraire, les prélèvements DYNSUR et DYNPRO contiennent toujours une fraction solide importante, sous forme de troubles

argileux et de sables, vraisemblablement extraits des fissures, sous régime turbulent. Par simple filtration sur papier à pores fins, puis, le cas échéant, décantation,les solutions sont suffisamment limpides pour ne présenter aucun problème à l'analyse (les résultats avec et sans agitation des flacons doivent toujours concorder; dans le cas contraire, on filtre sur milipore 0,2 µ). En particulier, le virage du TAC n'est que rarement différé, celui de C3 est net et instantané. Le Tableau 9 indique la nature de la fraction argileuse dans des boues filtrées. Il est très difficile d'en distinguer les parts autochtone et allogène, mais on peut penser que l'importation, à partir des sols, est très importante.

FORAGE	smectites	interstr.	illite	kaolinite	chlorite
FOCLEF	38 %	--	31 %	14 %	17 %
FOCACH	35 %	--	35 %	12 %	18 %
FOBROU	30 %	6 %	34 %	18 %	12 %
FOBREV	56 %	--	34 %	4 %	6 %

Tableau 9. Analyses X en % d'argiles totaux, pour des boues extraites de forages (pompages été 1969; tiré de MISEREZ, 1970a;analyses G.SIMEONI)

Dans le forage en exploitation à La Brévine (CAPBRE), les boues en suspension ont la composition suivante (pompe à -132 m; SIMEONI, 1971) :

Minéraux majeurs (en % par rapport à l'échantillon total) :
quartz : 10,1 %, calcite : 10,4 %, dolomite : 7 %

Argiles (en % par rapport aux argiles totaux) :
fraction 16 µ : smectites : 56,7 %, interstratifiés : 0 %, illite : 33,1 %, kaolinite : 6 %, chlorite : 4,2 %
fraction 2 µ : smectites : 57,1 %, interstratifiés : 0 %, illite : 32,1 %, kaolinite : 6,8 %, chlorite : 4,0 %

La fraction carbonatée est vraisemblablement destinée à subir une agression chimique ultérieure.

L'état colloïdal de la fraction carbonatée

De l'état solide à l'état liquide la fraction carbonatée devrait toujours présenter une phase intermédiaire à caractère colloïdal,

précédant la dissolution finale des grains les plus fins. C'est du moins ce que laissent entrevoir les expériences de saturation sur calcite précipitée, décrites par ailleurs (chapitre 7, sous-chapitre 3.). Lorsqu'une eau proche de la saturation en calcite est mise en contact étroit avec de fines particules de ce minéral, le réajustement des équilibres aboutit finalement à deux virages successifs de C3 et TAC, à condition que la charge organique soit nulle. La turbidité n'est pas en cause : les échantillons titrés étaient parfaitement limpides (décantation). En acidimétrie, les deux virages se succèdent très rapidement; en complexométrie, un certain temps s'écoule, même sous agitation, avant que le virage ultime ne soit définitivement acquis. Dans les deux cas, les faits montrent que de 1 à 5 % de $MeCO_3$, suivant les échantillons, est encore sous forme vraisemblablement colloïdale ($(CaCO_3^{\circ})_n$, $(MgCO_3^{\circ})_n$ ou $CaCO_3$ (s), $MgCO_3$ (s) ?), moins de 12 h après l'adjonction de la calcite pulvérulente à la solution. Ces observations concordent avec celles de STENNER (1969) qui cite les travaux de NEWSON (1970) sur le problème des colloïdes en eau karstique 1)

Lorsque les eaux sont abondamment chargées en substances organiques, la même expérience que ci-dessus démontre que l'état colloïdal est remplacé par les complexes organo-calciques ou organo-magnésiens. Dans ce cas, les virages C3 et TAC sont uniques et relativement bien marqués. On peut aussi imaginer que les colloïdes y existent néanmoins , mais qu'ils sont suffisamment stabilisés par la matière organique pour échapper à la titration. Selon STUMM et MORGAN (1970, p : 493 et 508), la stabilité des colloïdes , très variable dans le temps, s'accroît notablement aux forces ioniques faibles. Cette remarque est importante et tendrait à dire que, dans le cheminement des eaux karstiques de la zone d'infiltration aux exutoires, l'état colloïdal (tant pour les carbonates que pour les silicates) sera surtout possible au début de la course. La force ionique s'y accroît en effet de quelque 10^2.

Le phénomène de précipitation devrait également être précédé d'une phase à état colloïdal. Comme SHUSTER et WHITE (1971, p : 121), nous avons observé, qu'à l'exutoire, le dégazage du CO_2 modifiait suffisamment le pH pour que la saturation vis à vis de $CaCO_3$ soit dépassée. Aucune précipitation de $CaCO_3$ n'est cependant apparente,

1) NEWSON, M.D (1970) : Studies of chemical and mechanical erosion in limestone areas.- Unpubl. Ph. D. Thesis. Univ. of Bristol.

jusque loin en aval de la source. Plusieurs explications sont naturellement possibles : réponse différée des chaînes physique, chimique et cristallographique, configuration de la veine liquide défavorable à la précipitation, etc... mais peut-être aussi : formation de $CaCO_3^{o}$ métastable ou de $(CaCO_3)_n$ colloïdal.

1.2. Nature et importance des ions en solution

La Fig. 16 donne les distributions de fréquence de quelques cations, des duretés, températures et pH déterminés dans les sources (EMER, VD, NE, BE, FR). Le plus souvent, chacune des quelque 50 émergences et cours d'eau souterrains a été échantillonnée deux fois, la première en septembre 1968, la seconde en février 1969. Le temps et l'espace affectent donc ces distributions. Mais l'"élargissement" dû aux déplacements géographiques est nettement plus important que celui dû aux variations saisonnières. Aux différents diagrammes sont superposées les valeurs extrêmes réunies par WHITE, HEM et WARING (1963) pour des eaux de sources et de captages profonds, dans des aquifères à prédominance calcaire et dolomitique. Le Tableau 10, quant à lui, indique les moyennes annuelles et leurs écarts enregistrés aux sources AREUSE, NOIRAI, SERJER et SEYON, entre mars 1968 et mars 1971. Ces émergences ont les caractères suivants :

	surface du bassin (km^2)	débit moyen (m^3/s)	débits extrêmes (m^3/s)	alt. moy. du bassin (m)	alt. de l'exutoire (m)	étage géologique à l'émergence
AREUSE	127	4,88	49 et 0,27	1081	793	Séquanien
NOIRAI	68,4	2,10	13,9 et 0,17	1065	733	Séquanien
SERJER	90	2,2	11 et 0,4	1100	475	Crétacé
SEYON	qq.km^2	----	0,2 et 0,002	850	830 env.	Quaternaire

	nature géologique de l'aquifère	nature de l'exutoire	couverture tertiaire et morainique	surface des tourbières
AREUSE	Crétacé-Malm	vauclusien	peu importante	peu importante
NOIRAI	Crétacé-Malm-Dogger	"	" "	moyenne
SERJER	Crétacé-Malm-Dogger	"	moyenne	nulle
SEYON	éboulis + moraine	éboulis	---------	nulle

Les données SERJER et SEYON sont extraites de BURGER, MARCE, MATHEY et OLIVE (1971) et de MATHEY (communication orale).

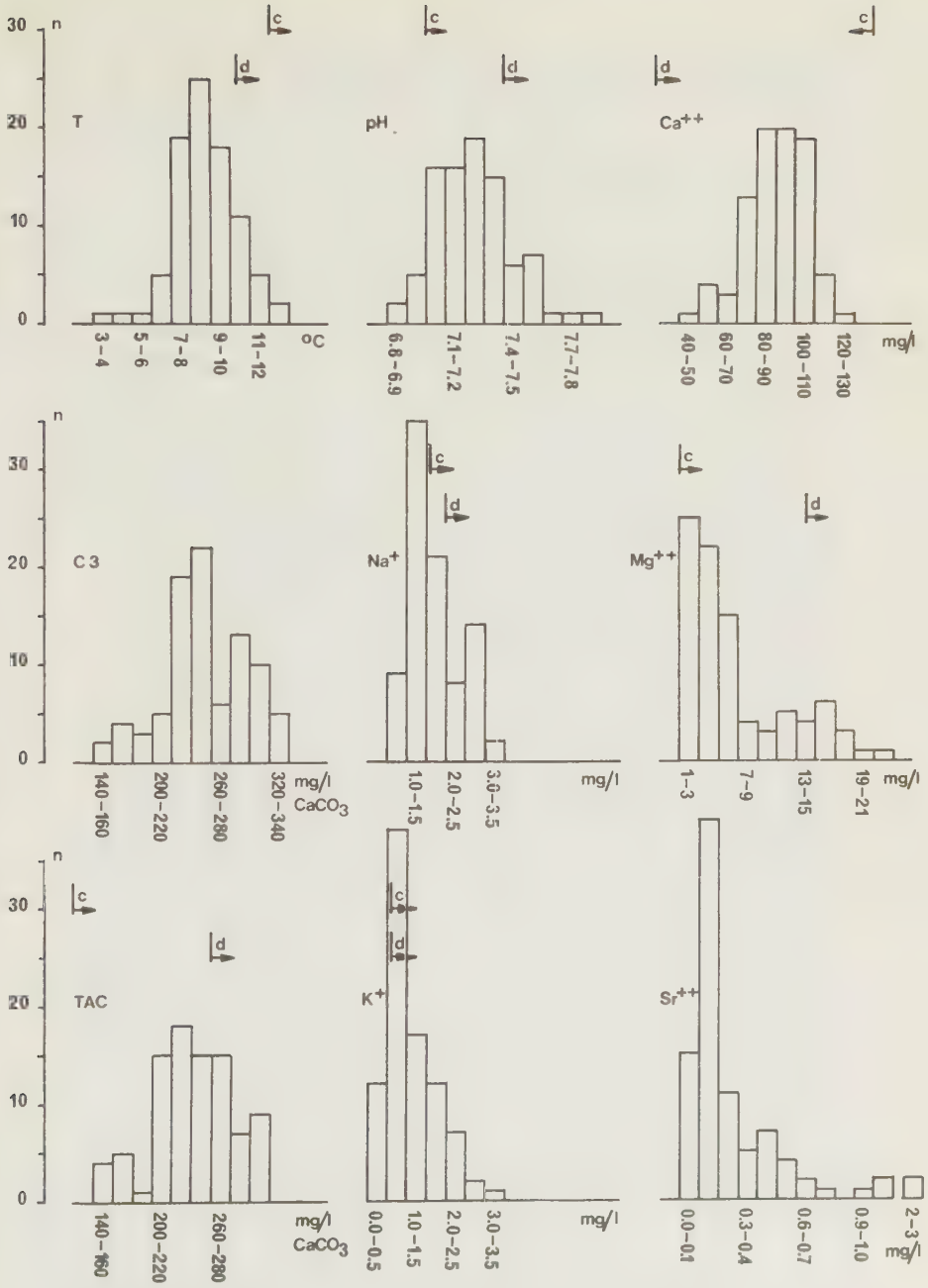


Figure 16. Distributions de fréquences de certains paramètres aux sources jurassiennes (série EMERGE). ⊢c⊣ et ⊢d⊣ : limites des plages rassemblées par WHITE et al. (1963) : calcaires et dolomies.

Paramètre	AREUSE				NOIRAIGUE				SERRIERE				SEYON			
	n	$\bar{x}$	S	2 V %	n	$\bar{x}$	S	2 V %	n	$\bar{x}$	S	2 V %	n	$\bar{x}$	S	2 V %
T (° C)	90*	7,65	0,4	10	64*	7,7	0,85	22	47"	8,8	0,25	6	55	7,1	0,4	11
pH	90*	7,23	0,10	2,8	64*	7,38	0,13	3,5	47"	7,26	0,07	1,9	55	7,55	0,10	2,6
K20µmhos/cm	90*	354	32	18	64*	372	28	15	47"	374	17	9	55	288	9	6
R.Sec. mg/1	90*	246	26	21	64*	254	22	17	47"	251	17	14	--	------	------	-----
C3 mg/1	90*	220	23	21	64*	231	19	16	47"	234	13	11	55	173	7	8
TAC mg/1	90*	211	20	19	64*	221	18	16	47"	221	12	11	55	167	6	7
Ca^{++} mg/1	90*	82,8	7,8	19	64*	85,3	7,6	18	4&	83,2	------	-----	2&	60	------	-----
Mg^{++} mg/1	90*	3,51	0,78	44	64*	3,78	1,03	54	47"	5,68	1,30	46	55	5,04	0,65	26
Sr^{++} mg/1	90*	0,26	0,10	77	64*	0,36	0,13	72	47"	0,26	0,06	46	55	0,10	0,03	60
Na^{+} mg/1	90*	1,26	0,37	59	64**	1,20	0,25	42	47"	1,40	0,33	47	55	0,65	0,02	6
K^{+} mg/1	90*	0,84	0,21	50	64**	1,02	0,21	41	47"	0,65	0,11	34	55	0,25	0,05	40
P CO_2 atm	46	$9,8.10^{-3}$	$5,4.10^{-3}$	110	36	$1,5.10^{-2}$	$1,3.10^{-2}$	173	53	$1,5.10^{-2}$	$1,3.10^{-2}$	173	36	$6,3.10^{-3}$	$5,7.10^{-3}$	181
SO_4^{--} mg/1	15	5,3	1,4	53	49	4,7	1,0	43	10	6,4	0,8	25	14	4,1	0,4	20
NO_3^{-} mg/1	10	2,7	0,5	37	24	3,2	0,6	37	10	5,8	0,8	28	9	3,1	0,3	19
Cl^{-} mg/1	8	2,37	0,50	42	21	2,75	0,72	52	10	3,56	0,79	44	8	1,47	0,17	23
SiO_2 mg/1	10	2,1	0,3	29	61	3,8	0,6	32	10	2,3	0,3	18	9	2,2	0,1	9
PO_4^{---} mg/1	1	0,0	------	-----	1	0,06	------	-----	1	0,00	------	-----	--	------	------	-----
Al^{+++} mg/1	1	≤0,01	------	-----	1	<0,01	------	-----	1	≤0,01	------	-----	--	------	------	-----
Fe^{++} mg/1	2	0,09	------	-----	11	0,07***	0,04	114	2	0,03	------	-----	--	------	------	-----
Li^{+} mg/1	1	<0,01	------	-----	1	<0,01	------	-----	1	<0,01	------	-----	1	<0,01	------	-----

Tableau 10. Fiche d'identité chimique de quatre émergences du Jura neuchâtelois

" résultats à peu près semblables avec 53 échantillons

Notes

* les résultats sur plus de 100 échantillons sont sensiblement semblables

** tous les échantillons pour lesquels K^{+} est supérieur à Na^{+} ont été éliminés

*** à certaines périodes (en crue notamment), cette valeur est très nettement plus élevée (0,33 mg/1 pour un prélèvement)

& en raison des motifs exposés au chapitre 2, sous-chapitre 1.2., la plupart des échantillons sont omis

Les tendances régionales observées aux exutoires jurassiens seront discutées par la suite. En ce qui concerne les quatre sources plus spécialement étudiées, nous tirons de ces résultats bruts les conclusions suivantes :

1. L'analogie des identités chimiques propres à NOIRAI, AREUSE et SERJER est frappante. Les diagrammes de SCHOELLER et BERKALOFF (Fig. 17) sont suffisamment explicites à ce sujet. Les faibles variations enregistrées sur chaque paramètre sont bien le propre d'aquifères pour lesquels le mélange des eaux est réalisé au sein d'un important réservoir (BURGER, MARCE, MATHEY et OLIVE, loc. cit.). Ce mélange est le fait d'aquifères à perméabilité de petites fissures; il est réalisé à partir de plusieurs recharges successives. Cependant, et sans qu'il soit dans nos intentions d'anticiper les conclusions d'autres travaux en cours (MATHEY, thèse, en préparation), qu'il nous soit permis de marquer notre étonnement de voir SERJER si proche parente des deux autres. La configuration de son bassin est assez différente : d'une part le Dogger y participe, plus qu'ailleurs, à l'alimentation périphérique, d'autre part un important noyau tertiaire et morainique y déverse une partie de ses eaux d'infiltration. Cela est sensiblement marqué par des teneurs en Mg^{++}, SO_4^{--}, Cl^- et NO_3^- supérieures à celles des deux autres émergences, bien que ce fait puisse aussi être attribué à la nature géologique de l'exutoire (Crétacé). De même, le rapport Na^+/K^+ est plus élevé, sans que le total alcalin en soit modifié. En revanche, les valeurs propres aux paramètres qui entretiennent l'équilibre $CaO - CO_2 - H_2O$ sont identiquement cohérentes, dans les trois cas.

2. Les valeurs propres à SEYON sont bien celles qu'on pouvait attendre d'une source dont la zone d'alimentation est très limitée et dont le réservoir est, en grande partie, constitué d'éboulis et agrégats calcaires. Parce que le bassin alimentaire est orienté vers le nord et fortement incliné, la charge en calcium et bicarbonates est plutôt réduite (BURGER, communication orale). Les faibles teneurs alcalines dénotent une infiltration très rapide à travers les sols, probablement très diluée par un apport d'eaux pluviales aux abords de l'exutoire. Le système carbonaté calcique est cependant cohérent et pas trop éloigné de la saturation. Mg^{++} est, en revanche, très parent pour SEYON et SERJER.

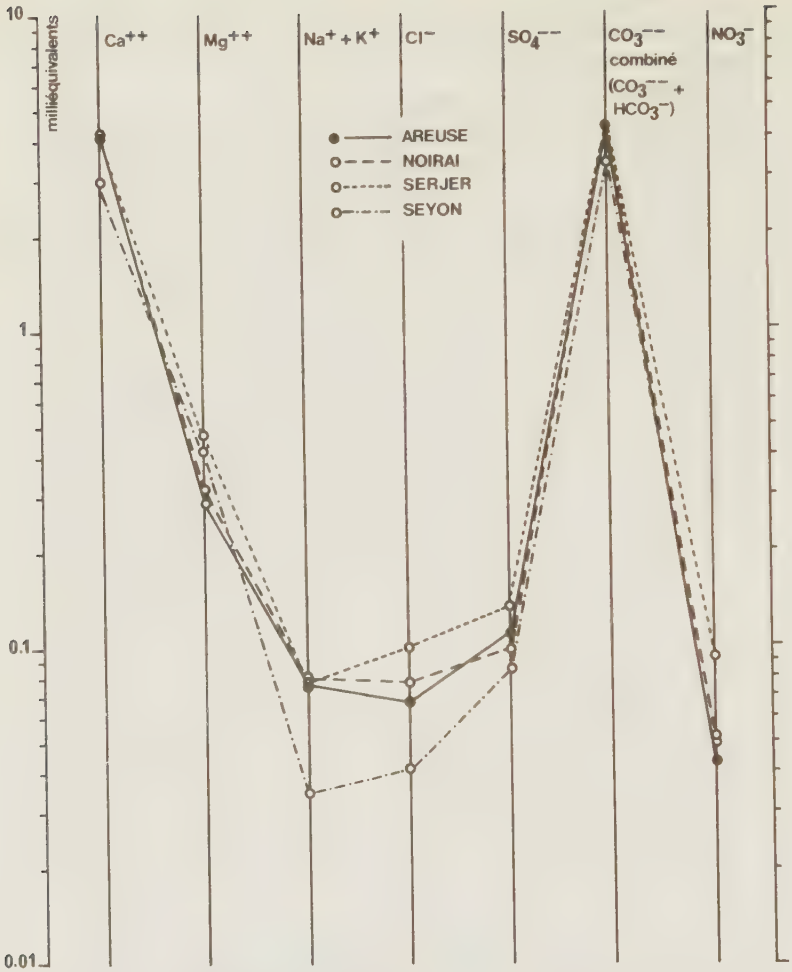


Figure 17. Identités chimiques selon le diagramme de SCHOELLER - BERKALOFF : moyennes annuelles de quatre sources neuchâteloises

3. Les températures sont inversement corrélables avec les altitudes des exutoires. Mais une source orientée vers le nord (SEYON) tend aussi à être plus froide.

4. Le domaine de variation le plus étendu est associé à P CO_2. Il n'y a là rien d'étonnant, dans la mesure où ce paramètre, très fugace par ailleurs, reflète le mieux les cycles saisonniers qui modulent l'activité biologique dans les sols. Pris sur log P CO_2, les écarts en seraient considérablement réduits.

Cet inventaire liminaire est volontairement limité aux exutoires. En amont , les équilibres sont insuffisamment réalisés, les particularités locales trop diverses pour que les résultats soient caractéristiques d'un ensemble géographique donné.

1.2.1. Rôle de la force ionique

Calcul de μ

L'ensemble du contenu chimique est caractérisé au mieux par la force ionique. Formellement, cette dernière est calculée à partir de : $\mu = 1/2 \Sigma \nu_i^2 c_i$

avec : c_i = concentration molaire de l'ion i

ν_i = charge ionique de l'ion i

Pratiquement, on approchera au plus près μ en ne considérant que les ions majeurs de la matrice. Ainsi, en ne tenant compte que des carbonates, on a (MISEREZ, 1971 a) :

$$\mu \cong 1/2 \left\{ 4 \left[Me^{++}\right] + \left[HCO_3^-\right] \right\}$$

Selon ROQUES (1963), les ions carbonates peuvent être négligés devant les ions bicarbonates aux pH inférieurs à 8,3.

Par la suite, nous verrons que cette simplification est justifiée. Dès lors, la condition de neutralité électrique est :

$\left[HCO_3^-\right] = 2\left[Me^{++}\right]$ d'où : $\mu = 3/2 \left[HCO_3^-\right]$ (1ère possibilité)

ou : $\mu = 3\left[Me^{++}\right]$ (2me possibilité)

$\left[Me^{++}\right]$ et $\left[HCO_3^-\right]$ sont presque immédiats, à partir des duretés totale et temporaire.

Dans le premier cas, prenant $\left[HCO_3^-\right] = 2.10^{-5}$ TAC, on a :

$$\mu = 3.10^{-5} \text{ TAC}$$

Dans le second cas, prenant $\left[Me^{++}\right] = 10^{-5}$ C3, on a :

$$\mu = 3.10^{-5} \text{ C3}$$

Dans la mesure où C3 n'est pas trop supérieur à TAC, peu importe le mode de calcul choisi. Mais dans le cas contraire? Par exemple lorsque la concentration en sulfates est importante. La réponse peut être donnée à partir d'un échantillon à teneur SO_4^{--} extrême. Par exemple : FOVERR, STAPRO du 5.11.68. On a :

C3 = 305 mg/l $CaCO_3$ TAC = 255 mg/l $CaCO_3$ (SO_4^{--} = 50 mg/l)

donc : $\mu_{C3} = 915.10^{-5}$ $\mu_{TAC} = 765.10^{-5}$

La répercussion de μ sur les coefficients d'activité f_{Ca}, f_{Mg} et f_{HCO_3}, ainsi que sur les indices de saturation vis à vis de la calcite, de l'aragonite, de la dolomite et de la nesquehonite (MISEREZ, 1971 a et chapitre 7) a été évaluée (Tableau 11) :

μ	f_{Ca}	f_{Mg}	f_{HCO_3}	Isat/ calcite x100	Isat/ aragonite x100	Isat/ dolomite x100	Isat/ nesquehonite x10^6
915.10^{-5}	0,67	0,68	0,90	86	52	9,4	13,6
765.10^{-5}	0,69	0,70	0,905	89	54	10	14

Tableau 11.

Il est clairement établi que, même dans le cas où C3 est très supérieur à TAC, il importe peu de calculer μ à partir de l'un ou de l'autre.

De nombreux auteurs adoptent une simplification quelconque pour calculer la force ionique en matrice carbonatée : SHUSTER et WHITE (1971, p : 118), JACOBSON et LANGMUIR (1970 et 1972) utilisent une relation empirique entre conductibilité spécifique et μ, due à LIND (1970, in JACOBSON et LANGMUIR, 1972). ZEHENDER, STUMM et FISCHER (1956) calculent μ soit à partir du résidu sec* ($\mu = 2,5.10^{-5}$ RS), soit à partir de C3 ($\mu = 4.10^{-5}$ C3). HEM (1961) donne des abaques qui permettent d'additionner immédiatement les incréments individuels de μ donnés par chaque ion.

Coefficients d'activité

L'équation de DEBYE - HUCKEL étendue permet de définir les coefficients d'activité propres à chaque ion, à partir de la force ionique :

$$\log f = - \frac{A\nu^2\sqrt{u}}{1 + a.B\sqrt{u}}$$

avec : A et B = constantes dépendant de la température

ν = charge ionique

a = rayon ionique

Les valeurs de A et B, à 10° C (valeur moyenne admise dans ce travail), sont : A = 0,4960 et B = 0,3258 . 10^8. A plus ou moins 10° C d'intervalle, la correction sur ces valeurs est très faible (ref : MANOV, BATES, HAMER et ACREE, 1943, in BERNER, 1971, p : 217; GARRELS et CHRIST, 1967, p : 60). Ces mêmes auteurs

* noté RS

donnent les valeurs couramment admises pour a.

Ainsi définis, les coefficients d'activité permettront de transformer individuellement chaque concentration molaire en activité : $(X) = f_X[X]$

1.2.2. Activités

AREUSE semble bien représentative du contenu chimique moyen des eaux karstiques à l'équilibre. Nous choisissons d'en faire notre "modèle". Le Tableau 12 donne les activités des différents ions. Les coefficients d'activité, à 10° C, ont été déterminés graphiquement, à partir des valeurs tirées de l'équation DEBYE - HUCKEL. Les graphes utilisés sont de HEM (1961) et ROQUES (1962b). μ a été calculé de trois manières : a) d'après HEM (loc. cit.), b) à partir de C3, c) à partir de TAC. On voit que la répercussion sur les coefficients d'activité est faible. On remarquera, en passant, que les sommes cationique et anionique sont parfaitement équilibrées : $450,5.10^{-5}$ Eg/l contre $449,6.10^{-5}$ Eg/l, en tenant compte des silicates (A condition de prendre une moyenne de $[Ca^{++}]_{SAA} = 413,2$ et $[Ca^{++}]_{C3} = 411,2$, soit $412,2.10^{-5}$ Eg/l, le bilan s'équilibre même complètement : 449,5 contre 449,6 !).

Elément	[X] x10^5 moles/l	f a)	f b)	f c)	(X) x10^5 a)	(X) x10^5 b)	(X) x10^5 c)	Eg/l x10^5	
$[Ca^{++}]_{SAA}$	206,6	0,70	0,70	0,71	144,6	144,6	146,7	413,2	2)
$[Mg^{++}]$	14,4	0,715	0,715	0,72	10,3	10,3	10,4	28,8	
$[Sr^{++}]$	0,29	0,695	0,695	0,70	0,20	0,20	0,20	0,58	
$[Na^{+}]$	5,5	0,91	0,91	0,915	5,0	5,0	5,0	5,5	
$[K^{+}]$	2,1	0,905	0,905	0,91	1,9	1,9	1,9	2,1	
$[Fe^{++}]$	0,16	0,70	0,70	0,71	0,11	0,11	0,11	0,32	
$\sum^-$	229,1							450,5	$\sum$
$[HCO_3^-]_{TAC}$	422,0	0,91	0,91	0,915	384,0	384,0	386,0	422,0	
$[SO_4^{--}]$	5,5	0,695	0,695	0,70	3,8	3,8	3,9	11,0	
$[Cl^-]$	6,7	0,905	0,905	0,91	6,1	6,1	6,1	6,7	
$[NO_3^-]$	4,3	0,905	0,905	0,91	3,9	3,9	3,9	4,3	
$\sum^+$	438,5							444,0	$\sum$
$[H_4SiO_4]$	5,6	1	1	1	5,6	5,6	5,6	5,6	1)
								449,6	$\sum$
$[CO_3^{--}]$ 3)					0,20	0,20	0,20		
$[H^+]$					0,006	0,006	0,006		

Tableau 12. "Modèle" chimique de AREUSE : bilan chimique et activités ioniques

Notes au Tableau 12

1) sous forme de SiO_4^{----}, ce paramètre peut être comptabilisé comme anion

2) en prenant $[Ca^{++}]_{C3}$, on aurait : $205,6.10^{-5}$ moles/l et $411,2.10^{-5}$ Eg/l

3) calculé à partir de pH et (HCO_3^-), selon chapitre 7, sous-chapitre 3.

a) $\mu = 1/2 \sum \nu_i^2 c_i$ (graphiquement) $= 668.10^{-5}$

b) $\mu = 3.10^{-5}$ C3 $= 3.220.10^{-5} = 660.10^{-5}$

c) $\mu = 3.10^{-5}$ TAC $= 3.211.10^{-5} = 633.10^{-5}$

Ions complexes

Même aux forces ioniques propres aux eaux karstiques, les espèces associées, sous forme de ions complexes, peuvent être importantes. Sur la base des constantes de dissociation rassemblées par GARRELS et CHRIST (1967, p : 89), nous avons calculé la part de ces associations entre les ions suivants : Ca^{++}, Mg^{++}, Na^+, K^+, H^+, HCO_3^-, CO_3^{--}, SO_4^{--}.

Les calculs sont effectués ainsi :

exemple 1 : $CaHCO_3^+ = Ca^{++} + HCO_3^-$ avec : $K = \frac{(Ca^{++})(HCO_3^-)}{(CaHCO_3^+)} = 10^{-1,2}$

Si $(Ca^{++}) = 144,6$ et $(HCO_3^-) = 384,0$ (valeurs $x10^5$)

on a : $\frac{10^{-2,84} . 10^{-2,42}}{(CaHCO_3^+)} = 10^{-1,26}$

donc : $(CaHCO_3^+) = \frac{10^{-5,26}}{10^{-1,26}} = 10^{-4} = 10.10^{-5}$

exemple 2 : $CaCO_3^o = Ca^{++} + CO_3^{--}$ avec : $K = \frac{(Ca^{++})(CO_3^{--})}{(CaCO_3^o)} = 10^{-3,2}$

Si $(Ca^{++}) = 144,6$ et $(CO_3^{--}) = 0,20$ (valeurs $x10^5$)

on a : $\frac{10^{-2,84} . 10^{-5,70}}{(CaCO_3^o)} = 10^{-3,2}$

donc : $(CaCO_3^o) = \frac{10^{-8,54}}{10^{-3,2}} = 10^{-5,34} = 0,46.10^{-5}$

Les résultats sont consignés au Tableau 13 :

Espèces associées	activités (x 10^5)
($CaHCO_3^+$)	10
($CaCO_3^o$)	0,46
($CaSO_4^o$)	1,13
($MgHCO_3^+$)	0,56
($MgCO_3^o$)	0,05
($MgSO_4^o$)	0,09
($NaHCO_3^o$)	0,01
($NaCO_3^-$)	0,0002
($NaSO_4^-$)	0,001
(KSO_4^-)	0,0006
(HSO_4^-)	0,00002
($H_2CO_3^o$)	56,2

Tableau 13. Modèle chimique de l'AREUSE : espèces associées

On constate, en particulier, que les associations du type $MeHCO_3^+$ sont importantes. 7 % du calcium est sous la forme $CaHCO_3^+$, 5 % du magnésium sous la forme $MgHCO_3^+$. Les complexes $MeSO_4^o$ représentent encore 0,8 % du calcium et 0,9 % du magnésium, les complexes $MeCO_3^o$ 0,3 % du Ca^{++} et 0,5 % du Mg^{++}. Ces chiffres sont peut-être à rapprocher des considérations faites sur l'état colloïdal (sous-chapitre 1.1.). Ils sont aussi comparables à ceux déterminés par NAKAYAMA (1969). En milieu suffisamment alcalin pour que la forme CO_3^{--} prédomine, $CaCO_3^o$ l'emporte sur $CaSO_4^o$ et $CaHCO_3^+$.

L'acide carbonique non dissocié représente près de 15 % du contenu bicarbonaté.

Les complexes des alcalins sont part négligeable; tout au plus 0,2 % de Na^+ est-il sous la forme $NaHCO_3^o$.

2. TENDANCES REGIONALES OBSERVEES AUX EXUTOIRES

Du SW au NE, la tendance générale des eaux souterraines est à l'augmentation du contenu bicarbonaté calcique (Fig. 18). Celle-ci est dépendante du climat, lié à l'altitude des bassins d'alimentation. Loca-

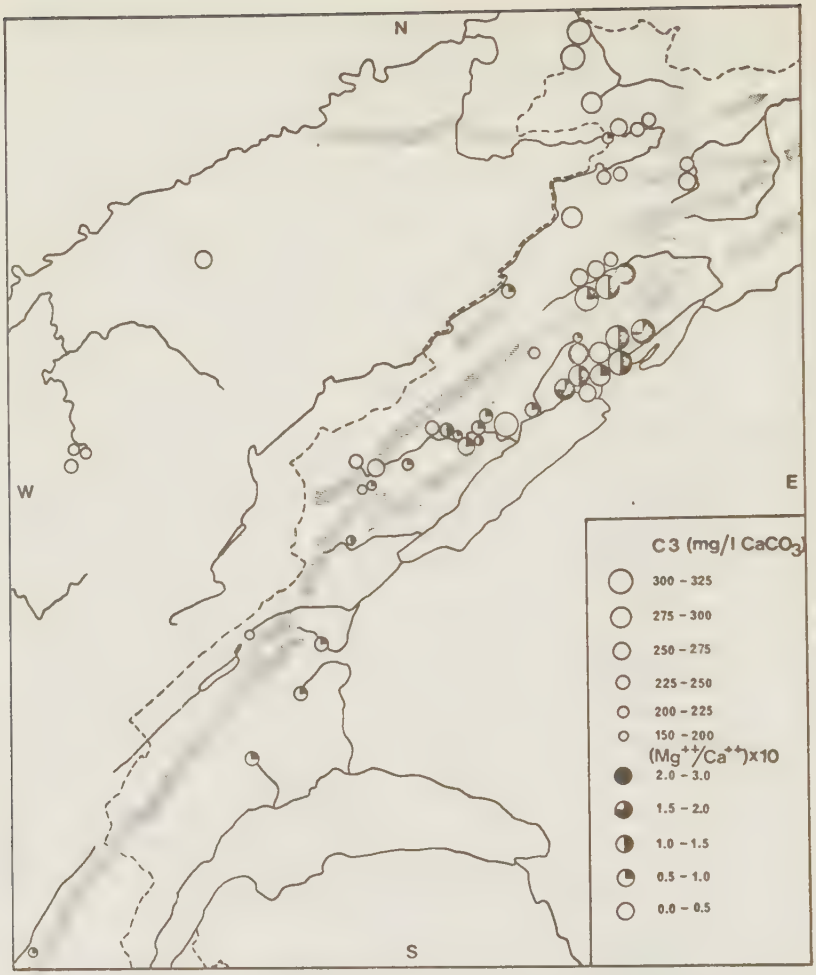


Figure 18. Charge minérale (dureté totale) et rapport magnésium/calcium (en poids) de quelques émergences et cours d'eau souterrains du Jura occidental. Prélèvements : février 1969; débits < annuels moyens.

lement, les charges en magnésium, strontium, sodium et potassium peuvent augmenter considérablement, en fonction de l'environnement géochimique (substratum rocheux), principalement aux abords de l'exutoire. Les divers systèmes d'écoulement souterrains se répercutent sur l'ensemble des paramètres.

2.1. Rôle du climat, lié à l'altitude des bassins d'alimentation

Les prélèvements relevés sur la Fig. 18 ont uniformément été opérés durant le premier trimestre de 1969. Cette année, en particulier à son début, peut être qualifiée d'"année sèche", mettant fin à 4 périodes d'abondance qui se succédaient depuis 1964 (Annuaire hydrographique de la Suisse, 1969, p : 50). D'une manière générale, les duretés augmentent lorsque l'altitude moyenne des bassins de réception diminue. Elles augmentent aussi lorsque la pluviosité annuelle diminue sur les aires alimentaires. Cependant, l'exposition du bassin joue un rôle non négligeable. Une orientation vers le nord tend à diminuer les duretés. ROQUES (1963, p : 153), MUXART et al. (1969) ont établi des schémas qui mettent en évidence la répercussion de différents paramètres sur la charge finale en $CaCO_3$. Parmi ces paramètres, on relève : température (de l'air, puis de l'eau), P CO_2 (de l'air, puis de l'eau), couverture végétale, pente et longueur du réseau (par conséquent vitesse de circulation et temps de contact), profondeur de la nappe, lame d'eau écoulée (dépendant de la pluviosité et de l'évapo-transpiration). Tous ces paramètres sont, dans le Jura comme ailleurs, essentiellement dépendants du facteur altitude.

Pour deux groupes d'émergences, à contenu magnésien uniformément bas, nous avons (Tableau 14) :

Région	duretés totales	alt.moy. zone alimentaire	pluviosité annuelle moyenne	temp. air ann. moyenne	1) temp. H_2O	alt. émerg.	3) ΔH moy.	couverture végétale	2) P CO_2 H_2O (atm)
Ajoie	275 - 325	500 m	1100 mm	8° C	9° C	450 m	50m	feuillus	2 à 3 .10^{-2}
Pied SE du Mt.Tendre	225 - 250	1300 m	1600 mm	3° C	8° C	700 m	600m	épicéas + karst nu	1 à 2 .10^{-2}

Tableau 14. Paramètres liés à l'altitude et duretés totales pour l'Ajoie (NE du Jura suisse) et le Jura vaudois (SW du Jura suisse)

Notes au Tableau 14

1) les températures de l'eau à l'exutoire sont fortement influencées par le gradient géothermique, donc par la profondeur d'enfouissement. Les variations saisonnières suivent, avec plusieurs mois de retard, les évolutions des températures extérieures (chapitre 5).

2) calculé selon chapitre 7, sous-chapitre 2.

3) ΔH représente les différences d'altitudes entre zone alimentaire et émergence.

Dans la mesure où c'est l'anhydride carbonique produit au niveau des sols qui contrôle la corrosion dite "superficielle", laquelle l'emporte sur toute autre, on peut comprendre que l'altitude croissante des bassins alimentaires diminue finalement la teneur en bicarbonates. Ici, la différence d'altitude est considérable (env. 1000 m). Or , la pression du CO_2 équilibrante n'augmente que très peu (de 1 à 2 jusqu'à 2 à 3 . 10^{-2} atm). Nous sommes en accord avec ROQUES (1963), qui démontre que P CO_2 est mieux en relation avec l'altitude des exutoires. La relation inverse P CO_2 - altitude est du type logarithmique. Quand on passe de 450 à 700 m, le graphe de ROQUES (loc. cit., p : 176) indique que P CO_2 ne décroît que faiblement. Remarquons que la température de l'eau est presque la même à l'exutoire des bassins concernés. Dans les deux cas, l'indice de saturation vis à vis de la calcite est identique et voisin de 1. En d'autres termes, les pH mesurés correspondent bien aux pH que la relation de TILLMANS permet de prévoir à partir des bicarbonates dissous (voir chapitre 7).

2.2. Rôle de l'environnement géochimique

Le rapport poids du magnésium au calcium dans une dolomite pure est de 0,61 (rapport en équivalents : 1,0). Il est clair que cette valeur théorique est rarement atteinte, même dans un substratum rocheux purement dolomitique, à fortiori dans les eaux qui le traversent. Les rapports les plus élevés, obtenus dans les eaux de part et d'autre du Chasseral, sont compris entre 0,20 et 0,30. Ces valeurs ne sont guère inférieures à celles des eaux récoltées au niveau du Portlandien supérieur des séries FORAGE, même lorsque le contact y fut prolongé (STASUR). A l'exception des régions tabulaires, rares sont les aquifères qui ne présentent pas, à quelque niveau que ce soit, des zones riches en dolomie. Dans le cas du bassin supérieur de l'Areuse, les fortes teneurs en Mg^{++}, observées en quelques endroits, ne se retrouvent pas à l'émergence, parce que des dilutions ultérieures sont intervenues. Dès lors, les teneurs considérables dans les exutoires du littoral biennois et au pied nord du Chasseral (flanc sud du Vallon de St.-Imier) ne s'expliquent qu'à condition que le cheminement ultime de l'eau souterraine se fasse dans des niveaux dolomitiques. Remarquons, en passant, que dans ce cas l'émergence a lieu sur des affleurements crétacés. Ceci pouvant expliquer cela, les calcaires dolomitiques étant localisés dans le Jurassique terminal. Lorsque la teneur magnésienne augmente, la quantité de bicarbonates totaux est notablement accrue. Cela tend à dire que la charge en $Mg(HCO_3)_2$ vient en sus de celle en $Ca(HCO_3)_2$,

jusqu'à une certaine limite. En effet, la précipitation des ions Ca^{++} sous forme de calcite[1] intervient bien avant que l'indice de saturation vis à vis de la dolomite ne soit proche de 1. Dès cet instant, on peut imaginer que Ca^{++} est progressivement remplacé par Mg^{++} dans les solutions (MAZOR et MERO, 1969, fig. 5, relèvent, au contraire, que les eaux souterraines de la région de Tibériade - Mer Morte sont caractérisées par un brusque repli de Mg^{++} au profit de Ca^{++} à partir de certaines teneurs. Dans ce cas, la matrice est bien différente et le phénomène est attribué à l'échange ionique).

Eu égard au magnésium, l'histogramme de distributions de fréquences de la Fig. 16 est éloquent : suite à une première répartition des faibles teneurs, une seconde distribution, gaussienne, se développe pour les valeurs élevées.

Presque toujours, Sr^{++}, Na^{+} et, dans une moindre mesure, K^{+} suivent l'augmentation de Mg^{+}. Ainsi, au sud du Chasseral, la charge sodique moyenne la plus importante est atteinte(2,08 mg/l); on y trouve jusqu'à plus de 1 mg/l Sr^{++}. Concernant les rapports et corrélations Na^{+}/K^{+}, on se référera à MISEREZ (1970a).Dans la région évoquée ci-dessus, la covariation Na - K est remarquablement bonne avec un coefficient de corrélation de + 0,88. En Ajoie, au contraire (faibles teneurs Mg^{++}), cette relation est inverse (r = - 0,54) et le potassium peut supplanter le sodium.

Comme toujours, de fortes teneurs en K^{+} sont le propre d'eaux pour lesquelles les virages C3 et TAC ne sont pas immédiats; K^{+} semble alors lié à quelque insoluble ou à des phases de type colloïdal. En principe, des teneurs anormalement élevées en Na^{+}, voire K^{+}, font penser à des apports extérieurs aux calcaires : plaquages tertiaires ou quaternaires importants, pollutions (comme à la source des Puries, gorges de l'Areuse, NE, selon STETTLER, rapport du Laboratoire des Eaux de la Ville de Neuchâtel, non publié).

2.3. Rôle des systèmes d'écoulement souterrains

Entre les deux schémas extrêmes de l'écoulement souterrain en pays calcaire, définis par MARTEL et DARCY ("Conduit flow system" et "Diffusé flow system", in SHUSTER et WHITE, 1971), toutes les possibilités sont permises. C'est pourquoi le paramètre $\eta = \frac{\text{périmètre mouillé}}{\text{section de la veine liquide}}$ défini par ROQUES (1963), de même que les temps de contact sont très variables de cas en cas. ROQUES (loc. cit.), SHUSTER et WHITE (loc. cit.) aboutissent

1) Selon HORN (1969, in LIPPMANN, 1973, p : 158), la précipitation de calcite magnésienne, accompagnée d'aragonite, n'intervient qu'en second lieu et pour des rapports élevés Mg/Ca dans la solution

aux mêmes conclusions, le premier sur la base de schémas simplifiés (p : 152), les seconds sur la base d'analyses nombreuses : les variations des divers contenus chimiques sont plus caractéristiques du type d'écoulement que les contenus eux-mêmes, à condition que le temps de contact (durée du trajet souterrain) soit suffisamment long. Avec des écarts-type annuels de l'ordre de 10 à 24 % sur les duretés (SHUSTER et al., loc. cit.) les circulations sont définies comme étant largement tributaires de gros conduits; dans le cas contraire, les écarts-type sont inférieurs à 5 %. Dans notre Tableau 10 (prendre la moitié de 2 V %), nous voyons que AREUSE et NOIRAI sont susceptibles de représenter, pour une bonne part, des réseaux à larges fissures. Nous sommes en contradiction avec les conclusions de TRIPET (1972), mais plutôt en accord avec les mesures isotopiques de BURGER, MARCE, MATHEY et OLIVE (1971) et avec le temps de séjour moyen des eaux que nous admettrons en conclusion du chapitre 5. SEYON, au contraire, représente bien, à cet égard, une alimentation à réseau d'interstices. Ce dernier cas est d'ailleurs fort intéressant : le contenu bicarbonaté calcique y est des plus réduits, en accord avec une aire alimentaire restreinte et partiellement faite d'éboulis clastiques. Cependant, le facteur η y est certainement bien supérieur à celui qui caractérise la rivière souterraine de Milandre (Ajoie). Or , dans ce cas, C3 et TAC sont grands. En revanche, l'Orbe souterraine, caractérisée aussi par un facteur η petit, a des duretés très faibles. Ces constatations nous amènent à dire que le paramètre "type de circulation" ne prend jamais le pas sur le paramètre altitude, au contraire de ce qu'affirme ROQUES (1963, p : 176). En revanche, pour ce qui est du magnésium, le facteur η semble l'emporter, en dehors du contexte géochimique bien sûr. Le contenu magnésien de l'Orbe souterraine et de la rivière de Milandre est uniformément faible, celui du SEYON leur est supérieur. Cette remarque est d'ailleurs confirmée par SHUSTER et al. (loc. cit., p : 126). Mais peut-être est-ce parce que rares sont les gros cheneaux élaborés en milieu dolomitique. Enfin, la charge alcaline est notablement réduite lorsque l'aire alimentaire est faible, ce qui a déjà été remarqué par MAXEY et MIFFLIN (1966).

Conclusions au sous-chapitre 2

Elles se résument en ceci : le contenu bicarbonaté calcique dépend, régionalement, de l'altitude des aires alimentaires et de ses conséquences. Tous les autres paramètres (T_{H_2O}, $P\ CO_{2\ H_2O}$, Mg^{++}, Sr^{++},

Na^+, K^+, etc...) dépendent plutôt de l'altitude des exutoires et de ses conséquences.Le pH s'ajuste à ces deux conditions.

3. DE L'ATMOSPHERE A L'EXUTOIRE

L'évolution du contenu chimique de l'atmosphère à l'exutoire a plus spécialement été étudié dans le bassin supérieur de l'Areuse et, de manière annexe, dans celui de la Noiraigue.

3.1. Présentation du bassin supérieur de l'Areuse et du bassin de la Noiraigue

Bassin supérieur de l'Areuse

Tirés de TRIPET (1972), reprenant les données de BURGER (1959), ce bassin a les caractères suivants :

Deux synclinaux qui se relaient constituent l'essentiel du bassin alimentaire de l'Areuse :

D'une part, la Vallée de La Brévine, vaste dépression de 85 km^2, qui se place au second rang des bassins fermés du Jura. Son altitude est de 1050 m environ. Elle est limitée, de part et d'autre, par deux chaînes anticlinales qui culminent vers 1300 m.

D'autre part, la partie orientale de la Vallée des Verrières, dont l'altitude est de 930 m environ. De part et d'autre, deux chaînes anticlinales également, culminant à moins de 1300 m.

Les limites du bassin ne coïncident pas avec le relief; elles sont déterminées par le toit de l'Argovien marneux, considéré comme imperméable. L'ensemble des eaux récoltées conflue vers la source de la Doux (St-Sulpice) qui paraît constituer l'unique décharge. La longueur totale du bassin est de 27 km, pour une largeur maxima de 7,5 km. Sa superficie est de 127 km^2, dont 63 km^2 de prairies et pâturages, 57 km^2 de forêts et 7 km^2 de tourbières (ces chiffres varient selon les auteurs). L'altitude moyenne est de 1114 m (point le plus bas : 793 m à la source; point le plus haut : 1331 m). Environ 79 % de la surface est située dans une zone comprise entre 1040 et 1200 m. La pluviosité moyenne est de 1500 mm. La durée d'enneigement de décembre à mars (avril suivant les années).

La synthèse des nombreuses données géologiques (TRIPET, loc. cit., p : 26) a été réalisée par MEIA (in loc. cit.) qui a établi coupes et profils. Ces profils ont été utilisés par

SIMEONI pour l'établissement de notre Fig. 19. Ils seront également repris au chapitre 5, sous-chapitre 2.3. En gros, on a :

Quaternaire : dépôts morainiques et alluviaux principalement;

Tertiaire : dans le synclinal des Verrières : molasse marine et molasse d'eau douce supérieure; dans le synclinal de La Brévine, le noyau tertiaire existe mais il est mal connu;

Crétacé : de 150 à 200 m, dont :
Barrémien supérieur calcaire et inférieur plutôt marno-calcaire,
Hauterivien supérieur, calcaire : 50 m,
Hauterivien inférieur, marneux : 20 m,
Valanginien calcaire : 50 m;

Malm : Purbeckien : 20 m de marno-calcaires saumâtres et lacustres,
Portlandien, Kimméridgien et Séquanien, presque essentiellement calcaires : 320 à 350 m, dont 30 m de Séquanien inférieur marno-calcaire,
Argovien : 150 à 200 m de marnes et marno-calcaires.

Le Dogger n'est pas touché par l'aquifère.

BURGER (1959, p : 51) estime les parts respectives suivantes à l'affleurement :

Crétacé + Tertiaire : 15,7 % de la surface totale
Séquanien à Portlandien : 83,4 %
Argovien : 0,9 %

A partir des niveaux piézométriques observés dans les forages et de la carte structurale, TRIPET (1972, p : 99) a fixé l'écoulement souterrain de la manière suivante :

Bassin total :	128,65 km^2 de surface
Bassin de La Brévine :	86,94 km^2
dont :	
zone de ruissellement souterrain :	22,07 km^2
zone noyée libre :	55,39 km^2
zone noyée captive : (sous l'imperméable purbeckien)	9,48 km^2
Bassin des Verrières :	41,71 km^2
dont :	
zone de ruissellement souterrain :	21,58 km^2
zone noyée libre :	16,18 km^2
zone noyée captive :	3,95 km^2

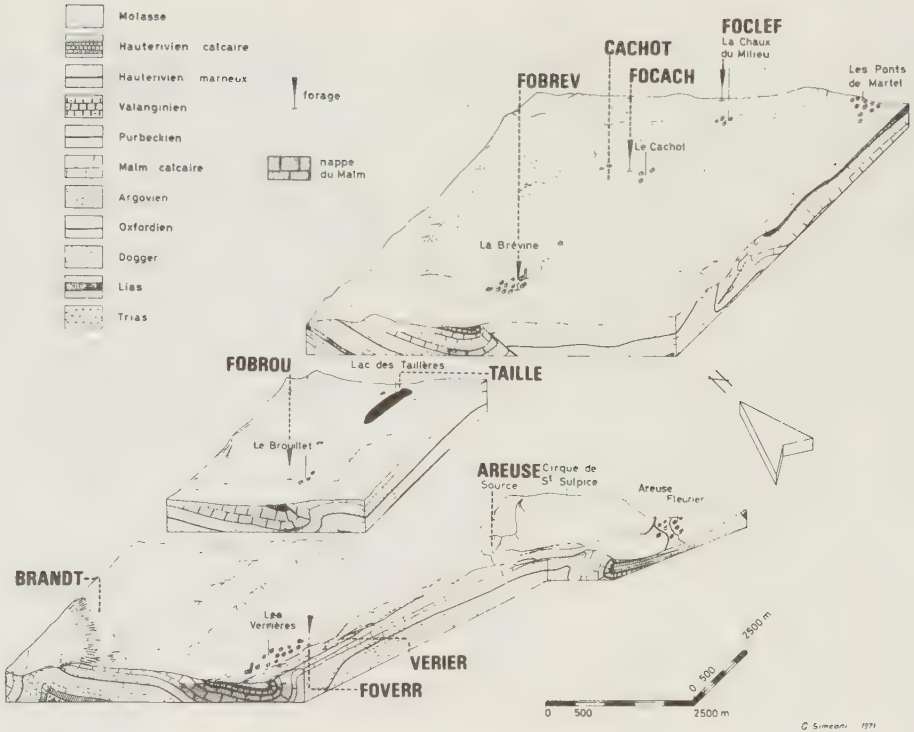


Figure 19. Bloc-diagramme du bassin supérieur de l'Areuse (réalisation G.SIMEONI) et localisation des prélèvements d'eau

Ces valeurs sont établies pour un débit de 1,25 m^3/s à l'exutoire. Les lignes d'écoulement convergent de chaque extrémité de la Vallée de La Brévine vers cette localité. Le déversement souterrain se fait par un point bas du niveau argovien, à l'altitude de 986,5 m et à l'aplomb du Bois de l'Halle. La confluence souterraine avec les eaux provenant de la Vallée des Verrières est réalisée aux abords de l'exutoire. C'est la raison pour laquelle BURGER (loc. cit.) a émis l'hypothèse de deux veines distinctes à la source de l'Areuse. Nos propres onservations n'ont pas montré de différences dans le comportement physico-chimique de ces dernières.

Bassin de la Noiraigue

Les données y sont plus fragmentaires. Un travail synthétique, analogue à celui de TRIPET, est actuellement en cours à l'Institut de Géologie de Neuchâtel (MOREL, en préparation).

Il s'agit également d'une vallée synclinale, parallèle et contiguë à celle de La Brévine : la Vallée de La Sagne et des Ponts, à environ 1000 m d'altitude. De part et d'autre, deux anticlinaux, culminant au NW à 1331 m (Grand Som-Martel) et au SE à 1439 m (Mont-Racine). Comme pour le bassin de l'Areuse, les limites hydrauliques ne sont pas confondues avec le relief. L'Argovien marneux fait office d'imperméable principal.

Le noyau tertiaire et quaternaire est plus important qu'à La Brévine et le fond synclinal, qui occupe une bonne part de la superficie totale du bassin, est avant tout recouvert de tourbières, drainées par un "bief". Ce dernier est absorbé par un vaste emposieu, aux Ponts-de-Martel. L'ensemble des eaux conflue à la source de la Noiraigue (alt 733 m), affluent de l'Areuse.

La longueur du bassin est de 18 km environ, sa largeur maxima de 5 km. La superficie est de 68,4 km^2 1), dont moins de 50 % de forêts et certainement plus de 30 % de tourbières. L'altitude moyenne est de 1065 m 1). Les conditions météorologiques sont sensiblement analogues à celles du bassin de l'Areuse.

La nature géologique de l'aquifère peut être décrite à partir des sondages profonds :

Ainsi, au centre de la vallée, le forage de Miéville a traversé

1) données de l'Office Fédéral de l'Economie Hydraulique

5 m de marnes quaternaires, 12 m de molasses calcaro-sableuses miocènes, 71 m d'Hauterivien calcaire, 32 m d'Hauterivien inférieur marneux, 46 m de Valanginien calcaire, 20 m de marnes purbeckiennes. Le Portlandien calcaire a été traversé sur 30 m, sans que le Kimméridgien ne soit atteint.

A Brot-Dessus (extrémité occidentale de la vallée), le forage débute dans l'Hauterivien supérieur et se poursuit jusqu'au Kimméridgien. La cote terminale est à -450 m.

A la Combe des Cugnets, dans l'anticlinal SE, ont été traversés : 3 m d'éboulis quaternaires, 33 m de calcaires du Dogger, dont le Bathonien inférieur, 9 m de Bajocien marno-calcaire. Jusqu'à la cote terminale de -55 m, une dizaine de mètres de calcaire ont encore été observés.

Contrairement au bassin supérieur de l'Areuse, les faciès du Dogger apparaissent fréquemment en affleurement et en carottages.

Fiches d'identités chimiques des eaux

A partir des divers prélèvements effectués, nous examinerons successivement le chimisme des eaux

a) dans la zone atmosphérique
b) en infiltration dispersée : sols sur calcaire; calcaires non saturés
c) en infiltration ponctuelle : fossés de drainage et pertes sur tourbières; autres ruisseaux superficiels et pertes
d) dans la nappe : nappe superficielle; nappe profonde et émergence.

On se référera à la Fig. 19 et aux Tableaux 3 et 4.

3.2. Eau atmosphérique (code : PLUVIO)

Cet élément d'information ne saurait être ignoré dans l'établissement du bilan karstique. 21 prélèvements de la série PLUVIO, effectués soit sur le bassin de l'Areuse, soit dans une zone immédiatement circumvoisine, en particulier à La Chaux-de-Fonds (PLUCDF), sont considérés. Il s'agit toujours de précipitations liquides (pluie), récoltées, le plus souvent , durant la saison chaude. Le Tableau 15 a) exprime des résultats dans lesquels PLUCDF n'est pas considéré. Les écarts sont la somme de variations locales et épisodiques. Le Tableau 15 b) est constitué à partir des échantillons PLUCDF, récoltés en juin - juillet 1972. Les écarts

reflètent essentiellement des variations de type épisodique. Dans ce cas, toutes les conditions (lieu, mode et dates) sont remplies pour que les apports chimiques locaux soient réduits au minimum.

	a)				b)			
Paramètre	n	$\bar{x}$	S	2 V %	n	$\bar{x}$	S	2 V %
T (° C)	--	-----	-----	---	--	-----	-----	---
pH	6	6,69	0,97	29	--	-----	-----	---
P CO_2(atm)	--	-----	-----	---	--	-----	-----	---
K20 (µmhos/cm)	2	19,9	-----	---	--	-----	-----	---
C3	5	15,2	11,5	152	--	-----	-----	---
TAC	9	5,0	3,5	142	7	<3,6	2,4	136
Ca^{++}	7	2,95	3,44	234	7	1,16	0,33	58
Mg^{++}	11	0,08	0,06	154	7	0,04	0,02	124
Sr^{++}	13	0,02	0,03	248	7	0,00	0,00	0
Na^{+}	11	0,17	0,14	164	7	0,03	0,04	228
K^{+}	13	0,21	0,27	250	7	0,05	0,05	174
Li^{+}	2	≤0,01	-----	---	--	-----	-----	---
Fe^{++}	9	0,28	0,35	254	--	-----	-----	---
SO_4^{--}	11	3,4	1,7	102	7	2,4	2,3	190
NO_3^{-}	9	1,3	0,4	70	7	1,0	1,0	202
Cl^{-}	8	0,5	0,4	174	5	0,65	0,06	18
PO_4^{---}	7	≤0,05	0,09	346	--	-----	-----	---
SiO_2	11	0,3	0,3	192	7	0,1	0,1	282

Tableau 15. Analyses d'eau atmosphérique
a) sans la série PLUCDF, effectuées sur le territoire du canton de Neuchâtel (alt : de 500 à 1000 m), de mai à novembre
b) série PLUCDF (alt : env. 1000 m), juin à juillet 1972
- $\bar{x}$ et S sont arrondis à la seconde ou première décimale, suivant la fidélité de la mesure
- les concentrations sont exprimées en mg/l

Relativement à leur concentration dans les aquifères, les éléments de la matrice bicarbonatée, calcique magnésienne sont quantité négligeable. Calculée à partir de µ, du pH et de TAC, P $CO_{2\ H_2O}$ est

dans l'ordre de grandeur $1,5.10^{-3}$ atm. Cette valeur est d'une puissance de 10 supérieure à celle généralement admise dans l'air atmosphérique. Nous n'en sommes pas étonné : à plusieurs reprises, nous avons remarqué un enrichissement de CO_2 dans l'atmosphère, après de fortes averses. Cet enrichissement peut être attribué à l'apport du gaz carbonique porté par les précipitations,[1] jusqu'à équilibre.

D'une manière générale, les variations dues aux déplacements géographiques ne sont guère supérieures aux variations dans le temps. Les concentrations en anions - apport maritime et pollutions atmosphériques - sont dans l'ordre de grandeur des valeurs rassemblées par RANKAMA et SAHAMA (1950, p : 311). Il est bien connu que l'azote atmosphérique peut être amené à ses états d'oxydation les plus élevés sous l'influence des décharges électriques dans l'atmosphère. C'est effectivement dans les précipitations orageuses que la charge en NO_3^- est la plus importante . La teneur en sulfates est également considérablement accrue dans ce cas là, probablement parce que les précipitations orageuses constituent de brefs épisodes, venant "lessiver" les poussières et fumées dispersées dans l'atmosphère. La charge en silice est attribuée à ces mêmes poussières, comme celle en Fe^{++}, considérable, pour laquelle nous ne trouvons d'autres explications plausibles. Cet important apport éolien constitue une surprise de taille!

On constate que Na^+ est plus petit, en moyenne, que K^+. SCHOELLER (1962), citant des prélèvements effectués en Allemagne, montre que les teneurs alcalines diminuent avec l'éloignement des rivages marins. Comme cette diminution est plus marquée pour Na^+, on en arrive à constater l'inversion du rapport Na^+/K^+ loin des côtes. Ainsi, à 1250 km de la mer, Na^+ vaut 0,16 et K^+ 0,38 mg/l. A partir des teneurs observées dans les sources jurassiennes, une estimation graphique du contenu atmosphérique Na^+ et K^+ peut être tentée (MISEREZ, 1970a).L'intersection de diverses droites de régression Na - K avec les axes donnerait, en particulier, la teneur atmosphérique suivante pour K^+ : 0,26 à 0,16 mg/l suivant les cas; pour le sodium, on aurait : de 0,04 à 0,60 mg/l (voir chapitre 8, sous-chapitre 2.1.). Au vu des analyses exposées ci-dessus, ces estimations sont cohérentes.

---

1) Selon CARO (1965, p : 59), l'excès de CO_2 dans les précipitations par rapport à l'air atmosphérique est avant tout lié aux bicarbonates qui s'y trouvent en traces.

3.3. Infiltration dispersée

Rappelons, en prologue, que cette infiltration est la plus généralisée dans le bassin supérieur de l'Areuse. Elle s'y effectue, hors du noyau tertiaire et des tourbières, sur les flancs anticlinaux, caractérisés par des affleurements du Malm. Les configurations des sols sont telles que le contact des infiltrations avec le support est à surface maxima. L'évapo-transpiration y concentre les solutions. Les schémas d'infiltration mis à jour par WEYER (1972) laissent à penser que celles-ci effectuent un véritable cycle au-dessus du contact sol - roche, à tel point qu'un même épisode pluvieux peut percoler plus d'une fois au même endroit. Toutes ces considérations expliquent l'abondant travail de dissolution opéré au niveau des sols.

3.3.1. Sols sur calcaire

Nous n'avons pas effectué de récoltes systématiques dans les sols mêmes. En effet, les résultats sont trop variables, de cas en cas, pour représenter l'ensemble d'un bassin. A condition de ne pas pénétrer trop profondément dans la masse rocheuse, il peut paraître préférable d'observer plusieurs hectares à la fois, à partir de cavités peu profondes : l'apport supplémentaire relaxé par la tranche calcaire doit y être négligeable. Cette opération sera relatée en 3.3.2.

Des prélèvements opérés dans le sol même sont cependant intéressants, à condition de posséder la fiche géochimique du support correspondant. Voilà pourquoi nous présentons, en guise d'information, quelques résultats (Tableau 16) tirés de POCHON (thèse, en préparation). Les prélèvements ont été effectués au Mont-Tendre, dans les sols déjà décrits au chapitre premier, sous-chapitre 3.2. Fait marquant, la prédominance de K^+ sur Na^+ est attribuée à un contact prolongé (stagnation) avec des troubles argileux.

3.3.2. Calcaires non saturés (code : BRANDT)

La grotte de "Chez-le-Brandt" se développe dans le Séquanien supérieur du flanc SE de l'anticlinal "La Citadelle - Le Mont-du-Cerf". L'entrée de la cavité est formée par une large diaclase. Elle se situe en lisière de forêt, en marge d'une dépression karstique sous laquelle elle se développe. KIRALY et SIMEONI (1971) en ont étudié l'organisation structurale. Dès l'entrée, et à environ 10 m de profondeur, un ruisseau coulant en toute

Niveau de prélèvement (horizon)	- 25 cm A_{12}/A_2	- 45 cm (A_2)	- 100 cm et plus bas II B
Paramètre ($\bar{x}$)			
pH	6,05	6,06	6,03
C3 (mg/l)	23,0	21,0	20,5
TAC "	14,0	12,0	9,5
Ca^{++} "	7,7	7,6	6,8
Mg^{++} "	0,63	0,65	0,40
Na^{+} "	0,47	0,49	0,36
K^{+} " 1)	1,21	2,52	1,05
SO_4^{--} " 1)	5,7	8,4	4,1
SiO_2 "	1,2	1,1	0,7

Tableau 16. Analyses d'eau d'infiltration à travers un sol brun lessivé polyphasique, sur Séquanien. n = 5 à 6 prélèvements, étalés en cours d'année. 1) : écart-type élevé.

saison sort d'un éboulis (BRAND 1). Ailleurs, les suintements et venues d'eau les plus importants semblent immédiatement sous-jacents à des dolines en surface. Le caractère cutané de cette cavité permet de la considérer comme un véritable lisimètre naturel. Dans la mesure où le séjour de l'eau est nettement plus prolongé dans le sol (env. 50 cm, sous pâturage) que dans la roche fissurée, le contenu chimique devrait représenter, pour une bonne part, la matière extraite dans les horizons pédologiques. Remarquons cependant, qu'en épisode très pluvieux, les points BRAND 1 et 5 sont certainement tributaires de l'infiltration rapide à travers une surface lapiazée, sous forêt. La Fig. 20, tirée de KIRALY et SIMEONI (loc. cit.), situe les points de prélèvement.

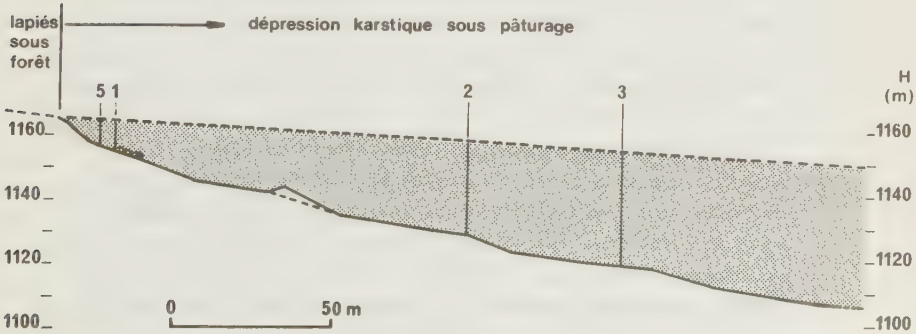


Figure 20. Coupe de la grotte de Chez-le-Brandt et points de prélèvement

Au Tableau 17, sont exprimées les moyennes annuelles, pour des venues d'eau ayant traversé des épaisseurs de roche croissantes. Les débits sont dans l'ordre : BRAND $1 > 3 > 2 > 5$. Les écarts-type expriment l'amplitude des variations saisonnières. Ensuite (Tableau 18), l'évolution saisonnière ou créée par des épisodes particuliers est suivie sur l'ensemble des points d'eau. Les écarts expriment des variations locales.

Sur l'ensemble de ces résultats, nous pouvons confirmer que c'est bien le séjour des eaux au niveau des sols et du contact sol - calcaire qui en définit le chimisme, jusqu'à une certaine profondeur dans la zone non saturée du Malm. Effectivement, une épaisseur croissante de la couverture rocheuse n'induit pas de modifications notables dans les matrices analytiques. Tout au plus, peut-on constater un certain amortissement sur les écarts saisonniers (Tableau 17), en particulier pour les éléments déjà présents dans l'atmosphère (SO_4^{--}, NO_3^-, Cl^-, Na^+, K^+). Conformément aux observations de ROQUES (1963), P CO_2 décroit rapidement en fonction de la profondeur. Elle se stabilise finalement vers $4{,}0.10^{-3}$ atm annuels moyens, tout en étant nettement tributaire de l'activité biologique liée aux rythmes saisonniers. Dès juin et jusqu'à octobre, les valeurs P CO_2 sont nettement supérieures à celles de l'arrière automne et de l'hiver. Le maximum de $7{,}5.10^{-3}$ atm, enregistré au début d'octobre, est attribué à la dégradation des végétaux. Ces résultats coïncident relativement bien avec les mesures du dégagement carbonique réalisées sur sols méditerranéens par BILLES, CORTEZ et LOSSAINT (1971). Calculant les indices de saturation vis à vis de la calcite (chapitre 7), nous constatons que les eaux sont passablement sursaturées en hiver - début printemps et proches de l'équilibre, voire sous-saturées en toute autre saison. Cette constatation corrobore les observations morphologiques. Par exemple, BRAND 2 est à l'origine d'une large coulée concretionnée, entaillée par un sillon de corrosion; corrosion et incrustation se relaient dans le temps. Sur la base de ces mêmes indices, confrontés localement avec les températures de l'eau, il est démontré, qu'en période d'activité biologique ralentie, le refroidissement diminue le pouvoir incrustant. Avec l'augmentation de cette même activité biologique, des températures de l'eau croissantes favorisent la formation du CO_2 à partir des substances humiques dissoutes et l'agressivité en devient plus

Paramètre	BRAND 5 -8 m				BRAND 1 -10 m				BRAND 2 -35 m				BRAND 3 -45 m			
	n	$\bar{x}$	S	2 V %	n	$\bar{x}$	S	2 V %	n	$\bar{x}$	S	2 V %	n	$\bar{x}$	S	2 V %
T	<7	5,1	0,5	18	7	4,75	0,5	22	7	6,05	0,25	8	7	6,2	0,55	18
pH	<7	7,62	0,31	8	7	7,67	0,32	9	7	7,71	0,40	10	7	7,68	0,39	10
P CO_2	<7	$5,8.10^{-3}$	$4,2.10^{-3}$	144	<7	$3,9.10^{-3}$	$2,9.10^{-3}$	152	<7	$4,0.10^{-3}$	$2,8.10^{-3}$	136	<7	$4,1.10^{-3}$	$2,7.10^{-3}$	134
Eh (V)	<7	+0,51	0,04	16	<7	+0,48	0,04	14	<7	+0,49	0,04	18	<7	+0,48	0,03	14
C3	<7	178	38	44	7	189	30	32	7	156	25	32	7	170	33	40
TAC	<7	175	47	54	7	182	34	36	7	151	26	34	7	165	33	40
Ca^{++}	7	71,3	17,1	48	7	74,6	12,8	34	7	61,3	9,9	32	7	64,3	12,6	40
Mg^{++}	7	1,14	0,44	76	7	1,64	0,44	54	7	1,46	0,61	84	7	2,89	1,14	80
Sr^{++}	7	0,08	0,02	44	7	0,08	0,03	64	7	0,06	0,02	54	7	0,08	0,02	58
Na^{+}	7	0,67	0,28	84	7	0,49	0,06	26	7	0,74	0,09	24	7	0,53	0,11	40
K^{+}	7	0,34	0,38	220	7	0,26	0,04	28	7	0,44	0,09	42	7	0,33	0,08	50
Fe^{++}	<7	0,07	0,07	200	7	0,07	0,06	164	7	0,07	0,06	166	7	0,11	0,13	232
Al^{+++}	1	≤0,01	------	-----	1	≤0,01	------	-----	1	~0,1	------	-----	1	≤0,01	------	-----
SO_4^{--}	<7	5,3	3,0	114	7	5,9	1,6	56	7	3,2	1,1	68	7	4,5	2,6	118
NO_3^{-}	<7	2,9	2,3	156	7	3,3	1,6	96	7	1,3	0,5	82	7	1,9	0,9	92
Cl^{-}	<7	1,3	0,9	136	7	1,2	0,4	64	7	2,5	0,9	70	7	1,6	0,7	84
PO_4^{---}	<7	≤0,08	0,08	214	<7	≤0,12	0,10	170	<7	≤0,09	0,08	176	<7	≤0,10	0,09	178
SiO_2	7	1,9	0,4	46	7	2,2	0,4	36	7	2,7	0,4	30	7	2,4	0,5	40
O_2 (mg/l)	<7	10,6	0,4	8	<7	10,5	0,3	6	<7	10,3	0,3	6	<7	10,3	0,4	8

Tableau 17. Evolution des paramètres pour des épaisseurs croissantes de calcaire non saturé, sous couverture uniforme (pâturage)

	BRAND A 24.6.70			BRAND B 7.7.70			BRAND C 7.10.70			BRAND D 19.11.70			BRAND E 13.1.71			BRAND F 31.3.71			BRAND G 14.6.71		
débit 1)	faible-moyen(>B)			7,1 l/h			7,5 l/h			120 l/h			0,8 l/h			16,4 l/h			20,0 l/h		
	n	$\bar{x}$	S	2V%	n	$\bar{x}$	S	2V%	n	$\bar{x}$	S	2V%	n	$\bar{x}$	S	2V%	n	$\bar{x}$	S	2V%	n	$\bar{x}$	S	2V%	n	$\bar{x}$	S	2V%	n	$\bar{x}$	S	2V%	n	$\bar{x}$	S	2V%
T	4	5,3	0,7	26	4	5,1	0,7	28	4	5,8	0,5	18	4	6,3	0,7	22	<4	5,4	0,85	32	4	5,35	0,9	34	4	5,5	0,8	30
pH	4	7,45	0,02	0	4	7,38	0,03	0	4	7,33	0,11	2	4	7,75	0,07	2	<4	8,18	0,09	2	4	8,19	0,06	2	4	7,55	0,04	2
P CO_2	4	5,5 $\cdot 10^{-3}$	0,7 $\cdot 10^{-3}$	26	4	7,1 $\cdot 10^{-3}$	1,7 $\cdot 10^{-3}$	48	<4	7,3 $\cdot 10^{-3}$	----	--	<4	2,3 $\cdot 10^{-3}$	----	--	<4	0,7 $\cdot 10^{-3}$	----	--	4	1,1 $\cdot 10^{-3}$	0,2 $\cdot 10^{-3}$	38	-	----	----	--
Eh	4	+0,49	0,01	4	<4	+0,53	0,00	0	<4	+0,48	----	--	<4	+0,52	----	--	<4	+0,47	0,00	0	4	+0,51	0,02	8	<4	+0,43 2)	0,01	4
C3	4	184	13	14	4	192	18	20	4	212	18	16	4	132	23	34	<4	159	13	16	4	141	20	28	4	188	18	18
TAC	4	174	13	14	4	194	17	18	4	215	22	20	4	126	19	30	<4	153	11	14	4	131	21	32	4	182	16	18
Ca^{++}	4	71,4	6,5	18	4	79,4	7,7	20	4	87,0	10,5	24	4	53,3	8,9	34	4	60,2	4,4	14	4	54,6	6,3	24	4	69,1	7,6	22
Mg^{++}	4	1,95	0,95	98	4	1,97	0,93	94	4	1,87	0,83	90	4	0,77	0,10	26	4	2,87	1,21	84	4	1,61	0,81	100	4	1,41	0,60	86
Sr^{++}	4	0,07	0,01	28	4	0,06	0,01	32	4	0,08	0,01	26	4	0,07	0,00	0	4	0,06	0,03	92	4	0,06	0,01	46	4	0,11	0,02	32
Na^{+}	4	0,58	0,14	48	4	0,61	0,13	44	4	0,76	0,12	32	4	0,53	0,14	52	4	0,72	0,36	100	4	0,55	0,10	34	4	0,52	0,13	48
K^{+}	4	0,24	0,08	68	4	0,24	0,08	68	4	0,33	0,09	54	4	0,37	0,14	74	4	0,60	0,41	136	4	0,35	0,15	84	4	0,28	0,09	63
Fe^{++}	4	0,07	0,02	68	4	0,05	0,03	114	4	0,04	0,02	82	4	0,25	0,10	78	<4	0,05	0,01	38	4	0,06	0,02	76	4	0,03	0,01	80
Al^{+++}	-	----	----	--	-	----	----	--	-	----	----	--	-	----	----	--	-	----	----	--	-	----	----	--	4	0,03	0,05	282
SO_4^{--}	4	2,7	0,7	48	4	3,3	1,7	104	4	5,7	1,1	38	4	5,1	1,6	60	<4	7,5	2,6	70	4	6,1	3,4	112	4	3,3	0,8	50
NO_3^{-}	4	1,8	0,8	94	4	1,7	0,8	102	4	2,4	0,8	68	4	2,0	1,2	124	<4	3,0	0,9	58	4	4,4	2,8	124	4	1,2	0,4	62
Cl^{-}	4	1,5	1,3	178	4	1,5	1,3	168	4	2,5	0,7	58	4	1,4	0,3	46	<4	2,0	0,5	46	4	1,98	0,62	62	4	1,11	0,34	62
PO_4^{---}	4	<0,12	0,04	66	4	<0,2	----	--	-	----	----	--	4	0,16	0,06	80	<4	<0,1	----	--	4	0,00	----	--	4	0,00	----	--
SiO_2	4	2,2	0,3	28	4	2,3	0,3	22	4	2,3	0,3	18	4	2,5	0,9	68	4	2,4	0,4	30	4	1,7	0,4	40	4	2,2	0,3	32
O_2	4	10,2	0,2	4	4	10,3	0,1	2	4	10,1	0,2	4	<4	10,9	0,4	6	<4	10,9	0,0	0	4	10,8	0,1	[illegible]	4	10,3	0,2	4
	averses diurnes et nocturnes; temps chaud			temps sec prolongé (~1 semaine sans précipitations importantes)			plusieurs semaines chaudes et sèches; puis 1 semaine froide, avec précipitations			plusieurs semaines froides, avec précipitations (neige); 2 jours de réchauffement avec fortes pluies; ruisseau abondant dès l'entrée, très gros écoulements du plafond			plusieurs semaines froides, sans précipitations notables; léger radoucissement durant qq. jours			plusieurs semaines froides, avec qq. précipitations (neige); couverture neigeuse: ~50cm à plus; jour de prélèvement: soleil, neige fondante (amorce de crue); gel nocturne, dégel diurne			sécheresse, puis qq. jours de fortes pluies; jour de prélèvement: pluie abondante		

Tableau 18. Evolution saisonnière et épisodique des paramètres, en calcaire non saturé, sous couverture 2) seule valeur Eh sur le terrain
1) il s'agit du débit de référence: BRAND 2

importante . Ces thèmes seront repris par la suite.

Le plus souvent , la charge dissoute est inversement proportionnelle au débit. Cependant, et bien que la réponse aux variations météorologiques extérieures soit relativement immédiate à l'intérieur de la grotte (qq. heures entre le début d'un épisode pluvieux et l'accroissement des débits), les fluctuations au niveau des concentrations ne représentent pas instantanément le temps de contact dans les sols. En admettant une saturation en eau quasi permanente dans ces sols, il est évident que les solutions nouvellement infiltrées ne font qu'y remplacer les anciennes, lesquelles s'égouttent alors jusqu'au niveau de la grotte. De cette façon, le comportement du fer, singulièrement plus abondant en crue prononcée (BRAND D : 0,25 mg/l) qu'en étiage, pourrait être cohérent. En l'occurence, le fer, accumulé petit à petit sous forme libre, devrait être "lessivé" abondamment par un surplus de solution infiltrée.

3.4. Infiltration ponctuelle

L'infiltration ponctuelle ne représente qu'une infime partie de l'infiltration totale. Elle est limitée au fond des synclinaux, là où des imperméables locaux canalisent des circulations à caractère épidermique.

3.4.1. Fossés de drainage et pertes sur tourbières (code : CACHOT)

La Fig. 21 délimite les aires alimentaires attribuées à chaque point de prélèvement. D'amont en aval et par surfaces de drainage croissantes, nous aurions ainsi : CACH 02, au sommet du marais bombé, puis CACH 08, drain artificiel, CACH 12 enfin, perte du système. CACH 04 et CACH 09 constituent également les pertes d'autres réseaux de drainage. SCHARDT (1904) a étudié la vitesse d'écoulement des eaux de CACH 09 jusqu'à la Doux. Pour une distance de 14,7 km, le temps de parcours fut de 66 h; le débit moyen à la perte était de 10.600 l/s, resp. 14.000 l/s au moment de la réapparition du colorant.

Les Tableaux 19 et 20 expriment les résultats moyens et leurs écarts.

Une première constatation, à l'énoncé de ces derniers : avant

Figure 21. Aires de drainage de la série CACHOT; 02 : 1 hectare, 08 : 3 ha, 12 : 22 ha, 04 : 6 ha, 09 : 45 ha (seules les surfaces concernant les points observés régulièrement ont été hachurées). Les coordonnées figurent sur les cartes au 1 : 25.000 Travers et Le Locle. Le document de référence est dû au Service des Améliorations foncières de l'Etat de Neuchâtel, rapport interne de 1961, par l'intermédiaire de Mr. CUANY. Les drains, en terre cuite, ont été posés en 1960. Ce matériel, non altéré à ce jour, est plutôt incrusté de calcaire.

	CACH 02				CACH 08				CACH 12				CACH 04				CACH 09			
surface approx. drainée	1 hectare				3 hectares				22 hectares				6 hectares				45 hectares			
	n	$\bar{x}$	S	2V%	n	$\bar{x}$	S	2V%	n	$\bar{x}$	S	2V%	n	$\bar{x}$	S	2V%	n	$\bar{x}$	S	2V%
T	<6	7,7	2,6	68	6	6,45	2,5	78	6	6,45	2,45	76	6	6,35	2,35	74	<6	6,0	2,9	96
pH	<6	6,55	0,15	4	6	6,73	0,24	8	6	6,84	0,29	8	6	6,93	0,29	8	<6	7,17	0,33	10
P CO_2	-	------	------	--	<6	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	106	<6	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	110	<6	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$0,6 \cdot 10^{-2}$	74	<6	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$	120
Eh	<6	+0,39	0,04	18	<6	+0,32	0,08	48	<6	+0,34	0,05	30	6	+0,33	0,08	48	<6	+0,35	0,06	32
C3	<6	40	11	54	6	171	36	42	6	217	28	26	6	224	81	72	<6	214	44	42
TAC	<6	26	10	78	6	158	41	52	6	208	33	32	6	209	82	78	<6	206	46	44
Ca^{++}	<6	9,6	2,2	46	6	59,9	12,5	42	6	80,2	13,9	34	6	83,9	32,0	76	<6	79,6	17,0	42
Mg^{++}	<6	0,65	0,25	78	6	2,82	0,84	60	6	3,31	0,52	32	6	2,00	0,68	68	<6	3,48	1,41	80
Sr^{++}	<6	0,09	0,04	82	6	0,26	0,05	36	6	0,35	0,05	28	6	0,18	0,05	58	<6	0,24	0,06	48
Na^{+}	<6	0,31	0,07	46	6	0,95	0,15	32	6	0,79	0,10	26	6	0,73	0,09	24	<6	0,94	0,27	58
K^{+}	<6	0,02	0,03	336	6	1,50	1,60	212	6	0,98	1,01	206	6	1,64	1,09	134	<6	1,51	1,53	204
Fe^{++}	<6	1,27	0,74	116	6	1,42	0,79	112	6	1,04	0,12	24	6	1,82	0,56	62	<6	0,90	0,17	38
Al^{+++}	1	≤0,01	------	--	1	~0,03	------	--	1	≤0,01	------	--	1	≤0,01	------	--	-	------	------	--
SO_4^{--}	<6	15,1	6,4	84	6	10,9	5,1	94	6	7,6	2,9	76	6	13,3	4,0	60	<6	5,6	1,3	48
NO_3^{-}	<6	0,6	0,1	32	6	3,7	2,4	130	6	2,3	0,8	72	6	2,3	2,2	190	<6	2,7	0,5	38
Cl^{-}	<6	1,4	0,6	92	6	2,5	1,0	82	6	2,0	0,6	66	6	3,0	2,2	146	<6	2,9	1,6	110
PO_4^{---}	<6	0,06	0,06	174	<6	0,39	0,25	128	<6	0,23	0,27	232	<6	0,75	0,66	176	<6	0,25	0,28	220
SiO_2	<6	3,9	1,7	88	6	6,8	1,8	52	6	5,7	1,1	38	6	5,8	1,5	52	<6	5,4	0,6	22
O_2	<6	4,0	4,1	208	<6	5,7	0,9	32	<6	7,0	1,8	52	<6	6,4	1,5	48	<6	8,9	1,4	32

Tableau 19. Evolution des paramètres pour diverses surfaces de drainage, sur Quaternaire

	CACHOT A 5.6.70				CACHOT C 7.10.70				CACHOT D 17.11.70				CACHOT E 14.1.71				CACHOT F 30.3.71				CACHOT G 18.6.71			
	n	$\bar{x}$	S	2V%	n	$\bar{x}$	S	2V%	n	$\bar{x}$	S	2V%	n	$\bar{x}$	S	2V%	n	$\bar{x}$	S	2V%	n	$\bar{x}$	S	2V%
T	4	6,55	0,65	20	4	9,75	0,2	4	4	6,5	0,3	8	4	4,7	0,4	18	4	2,7	0,25	18	<4	8,15	0,25	6
pH	4	6,68	0,19	6	4	6,79	0,18	6	4	6,82	0,12	4	4	7,43	0,25	6	4	6,99	0,17	4	<4	6,67	0,15	4
P CO_2	4	2,9 $.10^{-2}$	0,9 $.10^{-2}$	64	<4	1,7 $.10^{-2}$	----	--	<4	2,5 $.10^{-2}$	----	--	4	8,3 $.10^{-3}$	2,3 $.10^{-3}$	56	4	2,4 $.10^{-2}$	0,8 $.10^{-2}$	64	-	----	----	--
Eh	4	+0,42	0,02	8	<4	+0,40	----	--	<4	+0,33	----	--	4	+0,30	0,04	28	4	+0,29	0,03	18	<4	+0,29*	0,03	24
C3	4	124	39	62	4	247	37	30	4	214	25	24	4	246	42	34	4	203	19	18	<4	203	40	40
TAC	4	116	40	68	4	235	35	30	4	204	28	28	4	250	43	34	4	182	21	22	<4	177	43	50
Ca^{++}	4	47,6	13,9	58	4	95,6	18,9	40	4	81,0	10,9	26	4	91,0	17,5	38	4	69,5	10,5	30	<4	67,8	19,0	56
Mg^{++}	4	1,81	0,63	70	4	3,18	0,62	40	4	2,69	0,60	44	4	3,96	1,24	62	4	3,26	0,80	50	<4	2,19	0,75	68
Sr^{++}	4	0,21	0,09	88	4	0,24	0,07	62	4	0,30	0,10	68	4	0,31	0,07	44	4	0,24	0,05	44	<4	0,26	0,09	68
Na^{+}	4	0,69	0,13	36	4	0,92	0,12	26	4	0,84	0,18	44	4	0,90	0,18	40	4	1,02	0,17	34	<4	0,69	0,03	8
K^{+}	4	1,42	1,41	198	4	0,76	0,22	58	4	0,80	0,18	44	4	0,72	0,16	42	4	3,59	1,10	62	<4	1,03	0,45	86
Fe^{++}	4	0,86	0,08	18	4	1,36	0,56	82	4	1,16	0,42	72	4	1,79	0,93	104	4	1,54	0,66	86	<4	1,10	0,37	68
Al^{+++}	-	----	----	--	-	----	----	--	-	----	----	--	-	----	----	--	-	----	----	--	-	----	----	--
SO_4^{--}	4	10,2	2,0	40	4	10,7	3,9	72	4	7,1	2,9	82	4	7,3	3,1	86	4	6,6	3,2	98	<4	17,1	5,1	60
NO_3^{-}	4	5,2	2,4	92	4	2,2	0,9	78	4	3,0	1,5	96	4	1,9	0,3	32	4	1,7	0,7	80	<4	2,3	1,3	110
Cl^{-}	4	3,2	2,1	132	4	1,7	1,2	138	4	2,2	0,5	42	4	1,9	0,1	16	4	4,31	1,01	46	<4	1,95	1,26	130
PO_4^{---}	4	0,54	0,89	330	-	----	----	--	4	0,40	0,23	116	4	0,13	0,05	74	4	0,64	0,18	56	<4	0,36	0,26	144
SiO_2	4	5,9	0,6	22	4	7,2	1,3	36	4	6,8	1,1	32	4	6,5	1,0	32	4	4,9	0,7	28	<4	4,0	0,1	4
O_2	4	6,6	1,1	32	4	5,7	1,5	54	4	7,0	1,8	50	4	9,0	1,7	38	-	----	----	--	<4	5,9	0,5	16

Tableau 20. Evolution saisonnière et épisodique, pour des fossés de drainage et pertes sur Quaternaire (tourbières). Les échantillons CACH O2 ne sont pas considérés. Les conditions météorologiques sont celles décrites au Tableau 18. Les débits n'ont pas été mesurés, mais, dans l'ensemble, leurs variations de série à série doivent être proportionnelles à celles du même Tableau 18.

* seul Eh pris sur le terrain

même qu'un contact quelconque de la veine liquide avec la roche calcaire compacte ait lieu, le contenu bicarbonaté calcique est déjà dans l'ordre de grandeur des teneurs constatées à l'émergence. A l'époque des prélèvements, toute venue verticale, issue de l'aquifère karstique sous-jacent, est impossible. Ce résultat renforce la thèse d'une dissolution superficielle, l'emportant sur toute autre (AUBERT, 1967). D'autre part, si l'on s'en réfère au système connecté CACH 02, 08, 12, les duretés sont relativement bien proportionnées au log des surfaces drainées.

Par rapport à l'infiltration directe sur calcaire, cette infiltration ponctuelle présente tous les caractères d'un contenu organique enrichi par l'environnement propre aux tourbières : O_2 faible, Eh moins oxydant, pH plus acide, P CO_2 enrichi. Les variations dans le temps y sont sensiblement supérieures, parce que plus immédiatement dépendantes des conditions climatiques. A cet égard, les écarts saisonniers sur T sont caractéristiques.

Les teneurs alcalines sont sensiblement accrues par rapport à celles de la série BRANDT, avec prédominance de K^+ sur Na^+. Le fer, immédiatement dépendant de la charge humique, est aussi plus abondant : au moins dix fois supérieur. Autres ions plus abondants : SO_4^{--} et PO_4^{---}.

Nous verrons, par ailleurs, le rôle physico-chimique important qu'il faut attribuer à ces infiltrations quaternaires, malgré leur faible participation au volume total.

3.4.2. Autres ruisseaux superficiels et pertes (code : VERIER)

Au Tableau 21, les résultats concernant un ruisseau drainant l'écoulement superficiel sur couverture molassique, dans le synclinal des Verrières. Les prélèvements sont effectués à la perte, aux mêmes dates que ci-dessus (séries A, B, C, etc...). Les valeurs obtenues sont très rapprochées de celles qui prévalent à l'exutoire (la Doux); elles démontrent, une fois de plus, combien la tranche superficielle est sensible à la désagrégation chimique. De telles eaux ne devraient plus occasionner de dommages importants à l'intérieur de la roche.

3.5. Nappe

Outre les prélèvements à l'émergence, nous disposons, grâce aux piézomètres implantés, des quatre types d'échantillonnage suivants :

Paramètre	n	$\bar{x}$	S	2 V %
T (° C)	7	6,85	3,4	98
pH	7	7,49	0,20	6
P CO_2 (atm)	4	$9,9.10^{-3}$	*$12,2.10^{-3}$	246
Eh (V)	4	+0,46	0,05	22
C3 (mg/l)	7	232	43	38
TAC (mg/l)	7	226	44	40
Ca^{++} (mg/l)	7	88,2	16,1	36
Mg^{++} (mg/l)	7	2,84	0,82	58
Sr^{++} (mg/l)	7	0,12	0,04	58
Na^{+} (mg/l)	7	1,46	0,14	20
K^{+} (mg/l)	7	0,61	0,32	106
Fe^{++} (mg/l)	7	0,12	0,07	110
Al^{+++}(mg/l)	1	$\leq$0,01	------	---
SO_4^{--}(mg/l)	5	3,0	0,9	58
NO_3^{-} (mg/l)	6	2,9	0,4	30
Cl^{-} (mg/l)	6	3,9	0,8	42
PO_4^{---}(mg/l)	5	0,08	0,08	204
SiO_2 (mg/l)	7	3,6	0,9	50
O_2 (mg/l)	6	9,1	1,3	28

Tableau 21. Evolution des paramètres pour un ruisseau superficiel sur molasse (VERIER)

Note au Tableau 21

* compte tenu du type de distribution des valeurs individuelles, S n'a pas, ici, de signification formelle.

STASUR, STAPRO, DYNSUR, DYNPRO. Avant de distinguer ces quatre modes, intéressons-nous à l'ensemble de l'aquifère noyé :

3.5.1. Tendances générales

Le Tableau 22 illustre une première constatation : des deux extrémités de la Vallée de La Brévine vers cette dernière localité, le chimisme évolue parallèlement à l'écoulement souterrain et conformément à la structure géologique. Les charges en

	FOBROU 6,5 km à l'ouest				FOBREV confluence				FOCACH 6,0 km à l'est				FOCLEF 9,2 km à l'est				FOVERR synclinal des Verrières			
	n	$\bar{x}$	S	2V%	n	$\bar{x}$	S	2V%	n	$\bar{x}$	S	2V%	n	$\bar{x}$	S	2V%	n	$\bar{x}$	S	2V%
T	18	7,75	1,1	28	19	7,95	1,2	30	18	7,75	1,9	49	18	7,6	0,95	25	11	8,6	0,35	8
pH	18	7,36	0,17	5	19	7,40	0,24	6	18	7,29	0,23	6	18	7,40	0,34	9	11	7,22	0,15	4
P CO_2	14	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	107	15	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-2}$	123	14	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	191	14	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$0,7 \cdot 10^{-2}$	93	11	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	185
Eh	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---
C3	18	215	18	17	19	268	36	27	18	277	32	23	18	250	17	14	11	289	23	16
TAC	18	215	20	19	19	249	19	15	18	270	23	17	18	248	12	10	11	256	10	8
Ca^{++}	18	71,5	7,8	22	19	81,1	13,7	34	18	92,2	11,1	24	18	85,4	13,4	31	11	81,6	21,2	42
Mg^{++}	18	6,21	1,82	59	19	11,4	5,7	100	18	10,9	4,6	84	18	6,31	1,07	34	11	13,2	6,0	91
Sr^{++}	14	0,26	0,07	54	15	12,3	13,2	215	14	0,79	0,40	101	14	0,26	0,07	54	11	2,39	0,78	65
Na^{+}	14	0,68	0,09	26	15	1,00	0,24	48	14	1,13	0,56	99	14	1,34	0,66	99	11	4,47	4,83	216
K^{+}	14	0,58	0,07	24	15	0,90	0,32	71	14	0,78	0,35	90	14	0,69	0,33	96	11	3,87	4,08	211
Fe^{++}	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---
SO_4^{--}	14	3,4	1,9	112	15	16,9	11,3	134	14	6,3	3,5	111	14	5,0	3,5	140	11	31,9	20,0	125
NO_3^{-}	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---
Cl^{-}	14	0,8	0,5	125	15	3,0	1,3	87	14	1,6	1,0	125	14	1,8	1,0	111	11	9,7	11,7	241
PO_4^{---}	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---
SiO_2	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---
O_2	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---
H	18	24,5	1,6	13	19	13,0	10,7	165	18	23,3	6,4	55	18	27,2	3,8	28	11	835,1*	20,5	5

Tableau 22. Evolution des eaux de la nappe en direction de la confluence, sans distinction de niveau

H altitude de la nappe au-dessus du seuil argovien du Bois de l'Halle

* pour FOVERR, il s'agit de l'altitude absolue de la nappe

Mg^{++}, Sr^{++}, K^{+}, SO_4^{--} et Cl^{-} tendent à s'accroître lorsque l'on s'approche de la confluence. Le forage des Verrières (FOVERR) doit être considéré à part, dans la mesure où il s'intègre dans un aquifère indépendant, observé essentiellement dans le Crétacé. Cet accroissement s'explique fort bien de la manière suivante :

1. La surface piézométrique tend à recouper les niveaux dolomitiques et le toit des marnes purbeckiennes vers le centre du bassin.

2. Les coupes géologiques démontrent que la section de la zone noyée est plus resserrée vers le centre du bassin qu'à ses extrémités.

3. Les fluctuations piézométriques sont amplifiées au fur et à mesure que l'on s'approche de La Brévine.

Ces trois conditions font, qu'au point de confluence, les eaux sont en contact très étroit avec le Portlandien dolomitique et le Crétacé inférieur. PERSOZ et KUBLER (1968) observent deux niveaux très dolomitiques : a) le Portlandien moyen et supérieur (jusqu'à 70 à 80 % des carbonates), à l'exception des 10 à 15 derniers mètres de l'étage; b) le Purbeckien, également caractérisé par la célestine ($SrSO_4$). Plus précisément, c'est l'étendue de la surface piézométrique recoupant ces niveaux, relativement à la zone noyée et dénoyée totale, qui est déterminante, en même temps que l'amplitude des variations attribuées à cette étendue. Cette théorie est expliquée au chapitre 5, sous-chapitre 2.3. On comprend aisément que le lessivage des ions stockés dans ces niveaux géologiques y soit alors intensifié. Pour que cette hypothèse soit valable, il est nécessaire de trouver une corrélation inverse entre la concentration des ions précités et l'altitude H au-dessus du Bois de l'Halle. Cette condition est vérifiée au chapitre 4. On découvre que la corrélation Mg^{++} - H est particulièrement remarquable, quel que soit le groupage des forages envisagé. Elle le serait tout autant pour le strontium. De même, les écarts-type relatifs sur Mg^{++}, Sr^{++} et SO_4^{--} sont considérablement amplifiés lorsque les variations de H s'intensifient.

En second lieu, nous constatons que l'importance des infiltrations ponctuelles à l'aplomb des piézomètres joue son rôle, en particulier à cause des substances humiques et de leurs propriétés corrélatives.

C'est ainsi que nous expliquons le fait que FOCACH présente un contenu bicarbonaté calcique maximum, un pH minimum, une P CO_2 maxima. De même, le fer y est plus abondant que partout ailleurs dans l'aquifère, en même temps que Eh est minimum. Seuls certains piézomètres de la Vallée de La Sagne et des Ponts présentent une charge en Fe^{++} supérieure, en raison de la couverture quaternaire tourbeuse (Tableau 24). Cependant, les infiltrations dispersées influencent également le chimisme sous-jacent : FOCACH et FOBREV recoupent, dans leur zone non saturée, des niveaux crétacés.

Le Tableau 23 tend à mettre en évidence les variations saisonnières. Comme les niveaux dans la nappe n'y sont pas distingués, il faut se garder d'attacher une trop grande importance à certains de ces chiffres. FORAG 5, en particulier, ne doit être comparé aux autres qu'avec réserve, parce que les prélèvements y sont essentiellement statiques.

D'une manière générale, les considérations émises ci-dessus restent valables quant à Mg^{++}, Sr^{++} et Cl^{-} : lorsque le niveau est bas, ces éléments s'accroissent. Contrairement aux eaux d'infiltration - et cela s'explique aisément par des temps de séjour fort différents de cas en cas - celles de la nappe n'ont pas un contenu bicarbonaté calcique immédiatement corrélable avec l'activité biologique en surface. Ces corrélations existent pourtant, mais décalées dans le temps. Nous le mettrons en évidence au chapitre 5.

Au Tableau 24, sont reportés des prélèvements statiques, opérés à un ou deux niveaux, pour des dates voisines. Les résultats prouvent indéniablement la prédominance de l'environnement géochimique de la roche encaissante et sus-jacente sur toute autre considération. On se référera au coupes des forages (DE BOSSET, 1965 et SIMEONI, rapport interne du Centre d'Hydrogéologie). En particulier, la profondeur de la nappe par rapport à la surface topographique ne détermine en rien le chimisme. FOPETI présente un comportement des plus singuliers, qui mériterait à être confirmé par des mesures ultérieures; le milieu y paraît particulièrement confiné et symptomatique de l'approche d'une zone réductrice.

On remarque que Fe^{++} est souvent abondant, spécialement dans l'aquifère crétacé, lequel est le plus directement en contact avec la couverture quaternaire tourbeuse. Nous estimons que ce

	FORAG 1				FORAG 2				FORAG 3				FORAG 4				FORAG 5			
	18.4 au 9.5.68				28.10 au 7.11.68				3.3 au 19.3.69				10.9 au 19.9.69				17.8 au 19.8.71			
	n	$\bar{x}$	S	2V%	n	$\bar{x}$	S	2V%	n	$\bar{x}$	S	2V%	n	$\bar{x}$	S	2V%	n	$\bar{x}$	S	2V%
T	16	8,1	1,0	25	16	7,8	1,15	29	18	7,15	0,9	25	16	8,05	1,95	48	7	7,85	1,25	32
pH	16	7,68	0,25	7	16	7,22	0,10	3	18	7,16	0,14	4	16	7,42	0,16	4	7	7,39	0,10	3
P CO_2	--	------	------	---	16	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$0,4 \cdot 10^{-2}$	67	18	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	138	16	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	101	7	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$0,5 \cdot 10^{-2}$	77
Eh	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---
C3	16	223	24	22	16	261	36	28	18	257	32	25	16	271	38	28	7	249	26	21
TAC	16	241	22	18	16	251	27	22	18	246	29	24	16	247	32	26	7	241	27	22
Ca^{++}	16	81,7	7,7	19	16	88,1	7,7	17	18	77,7	23,1	59	16	82,8	10,2	25	7	83,3	6,0	14
Mg^{++}	16	6,38	2,37	74	16	11,6	6,6	114	18	7,27	1,72	47	16	9,56	4,34	91	7	9,61	4,59	96
Sr^{++}	--	------	------	---	16	5,33	12,2*	458	18	2,31	2,98	258	16	4,51	10,1*	448	7	0,48	0,38	158
Na^{+}	--	------	------	---	16	1,07	0,24	45	18	1,04	0,67	129	16	0,86	0,20	47	7	1,34	0,75	112
K^{+}	--	------	------	---	16	0,62	0,17	55	18	0,86	0,46	107	16	0,74	0,20	54	7	0,73	0,19	52
Fe^{++}	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---
SO_4^{--}	--	------	------	---	16	8,4	8,8	210	18	6,0	3,4	113	16	12,2	11,2	184	7	3,2	2,6	162
NO_3^{-}	--	------	------	---	--	------	------	---	18	0,1	0,0	0	--	------	------	---	7	5,9	1,2	41
Cl^{-}	--	------	------	---	16	2,1	1,2	114	18	1,7	1,0	118	16	1,4	1,1	157	7	2,65	2,01	152
PO_4^{---}	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---
SiO_2	--	------	------	---	--	------	------	---	18	4,1	0,9	44	--	------	------	---	7	4,6	0,5	22
O_2	16	10,5	2,8	53	--	------	------	---	--	------	------	---	16	11,5	3,5	61	7	9,1	3,3	73
H	16	26,8	4,0	30	16	17,8	9,5	107	18	25,4	3,4	27	16	20,2	9,5	94	7	14,7	10,9	148

Tableau 23. Evolution saisonnière des eaux de la nappe, sans distinction de niveau (ne sont considérés que les forages de la Vallée de La Brévine)

H altitude de la nappe au-dessus du seuil argovien du Bois de l'Halle

* distribution non gaussienne, donc S sans signification formelle

Surface nappe dans :	FOBROU Portlandien		FOCLEF Portlandien		FOCACH Portlandien supérieur		FOBREV Portlandien supérieur		FOVERR Valanginien		FOMART Séquanien moyen-sup.		FOPETI Portlandien supérieur		FOBROT Portlandien inférieur		FOMIEV Hauterivien supérieur		FOCUGN Bajocien	
	n	$\bar{x}$	n	$\bar{x}$	n	$\bar{x}$	n	$\bar{x}$	n	$\bar{x}$	n	$\bar{x}$	n	$\bar{x}$	n	$\bar{x}$	n	$\bar{x}$	n	$\bar{x}$
T (° C)	2	7,35	2	7,5	2	7,2	1	10,7 1)	2	8,85	1	8,2	1	------	1	------	1	6,4	1	6,0
pH	2	7,5	2	7,35	2	7,3	1	7,35	2	7,3	1	7,6	1	9,8	1	7,7	1	7,2	1	7,35
P CO_2 (atm)	2	$8,3.10^{-3}$	2	$1,1.10^{-2}$	2	$1,8.10^{-2}$	1	$1,3.10^{-2}$	2	$1,4.10^{-2}$	1	$6,2.10^{-3}$	1	$4,6.10^{-4}$	1	$9,4.10^{-3}$	1	$2,1.10^{-2}$	1	$1,2.10^{-2}$
Eh (V)	2	+0,49	2	+0,47	2	+0,38	1	+0,39	2	+0,42	1	+0,44	1	+0,04	1	+0,45	1	+0,40	1	+0,45
C3 (mg/l)	2	224	2	239	2	285	1	245	2	305	1	225	1	40	1	275	1	220	1	185
TAC (mg/l)	2	207	2	240	2	274	1	247	2	247,5	1	190	1	30	1	255	1	230	1	185
Ca^{++} (mg/l)	2	74,7	2	89,5	2	85,4	1	84,0	2	98,0	1	82,5	1	9,5	1	85,0	1	94,0	1	75,5
Mg^{++} (mg/l)	2	5,77	2	5,90	2	15,4	1	13,2	2	12,6	1	2,00	1	3,37	1	14,1	1	2,15	1	1,62
Sr^{++} (mg/l)	2	0,25	2	0,25	2	0,57	1	1,25	2	2,85	1	0,10	1	0,10	1	1,17	1	0,10	1	0,15
Na^{+} (mg/l)	2	0,72	2	1,20	2	1,95	1	1,65	2	3,00	1	0,70	1	2,35	1	5,95	1	7,10	1	2,00
K^{+} (mg/l)	2	0,55	2	0,75	2	0,70	1	1,10	2	2,52	1	0,30	1	2,25	1	4,40	1	11,1	1	0,55
Fe^{++} (mg/l)	2	0,52	2	0,74	2	4,5	1	0,11	2	8,1	1	0,17	1	0,57	1	0,31	1	5,4	1	3,3
Al^{+++} (mg/l)	2	0,19	2	0,08	2	0,17	1	0,07	2	0,03	1	0,07	-	------	-	------	-	------	-	------
SO_4^{--} (mg/l)	2	1,4	2	2,8	2	2,2	1	9,2	2	48,0	1	8,2	1	2,1	1	20,3	1	10,9	1	3,8
NO_3^{-} (mg/l)	2	4,5	2	7,1	2	6,0	1	6,1	2	2,5	1	37,7	1	0,1	1	15,0	1	16,5	1	10,7
Cl^{-} (mg/l)	2	0,51	2	3,78	2	1,90	1	6,18	2	6,97	1	1,53	1	8,66	1	11,5	1	10,2	1	1,69
PO_4^{---} (mg/l)	2	<0,1	2	<0,1	2	<0,1	1	<0,1	2	<0,1	1	<0,1	1	<0,1	1	<0,1	1	0,12	1	<0,1
SiO_2 (mg/l)	2	5,0	2	3,8	2	4,9	1	4,7	2	4,8	1	2,4	1	0,2	1	4,7	1	4,6	1	2,5
O_2 (mg/l)	2	8,8	2	12,7	2	7,8	1	4,9	2	6,1	1	9,0	-	------	-	------	-	------	-	------
Profondeur nappe par rapport à la surface (m)		-33,0		-63,0		-50,3		(piézomètre) -70,0		-104,0		-191,0		-266,0		-280,0		-22,8		-49,0
Profondeur prélèvement (m)		-37,0 -68,0		-67,0 -98,0		-54,0 -75,5		-160,0 (captage)		-108,0 -125,0		-195,0		-273,0		-287,0		-30,0		-50,0

Tableau 24. Rôle de l'environnement géologique dans les aquifères calcaires (prélèvements du 17.8 au 24.8.71, avec un mode statique, sauf pour FOBREV; lorsque n = 1 : prélèvement à environ 5 m sous la surface de la nappe; lorsque n = 2 : idem, plus à environ 5 m au-dessus de la cote minimum)

1) température prise à la sortie du captage

Réf. géologiques :

DE BOSSET (1965)

SINEONI (comm. orale)

fer ne provient de la roche encaissante que dans la mesure où son "extraction" y est possible en vertu de considérations thermodynamiques. Ainsi, dans le Valanginien, pour lequel PERSOZ et KUBLER (loc. cit.) reconnaissent des formes oxydées et réduites de cet élément, l'attaque ne sera pas identique dans un cas comme dans l'autre. De même, l'eau du Dogger présente un contenu Fe^{++} important. FOCACH est un cas à part, déjà expliqué. Précisons cependant, qu'une bonne part du fer dosé provient, dans ce cas, de suspensions du type $Fe(OH)_3$, dissous avec HCl lors du prélèvement. La présence de ces importants précipités du fer III sera expliquée au chapitre 9.

Le sodium et le potassium sont abondants dans les eaux qui ont été en contact direct et prolongé avec les marnes hauteriviennes, avec le Purbeckien riche en anhydrite, voire avec du Portlandien à gypse.

Remarquons, finalement, les fortes teneurs en NO_3^- dans les forages de la Vallée de La Sagne et des Ponts. WHITE, HEM et WARING (1963, p : 7) signalent que ce cas n'est pas rare en aquifère calcaire. Outre les pollutions locales, on peut envisager que ces nitrates puissent provenir de l'oxydation de minéraux ou autres substances contenant le ion NH_4^+. Il n'est pas exclu non plus que l'azote soit partiellement à son état d'oxydation -III au moment du prélèvement, mais que l'oxydation intervienne rapidement avant le dosage, malgré les précautions prises.

3.5.2. <u>Nappe superficielle et nappe profonde</u> (codes : STASUR, STAPRO, DYNSUR, DYNPRO, AREUSE)

Le Tableau 25 exprime des résultats où sont différenciés les divers modes de prélèvement. Une première constatation doit être faite : l'émergence se distingue nettement de la partie supérieure de l'aquifère par des teneurs nettement réduites en Mg^{++} et Sr^{++}. Le contenu magnésien final est donc, avant tout, déterminé (remarque déjà faite au sous-chapitre 2) par l'environnement géochimique aux abords de l'exutoire. P CO_2 est également diminuée, ce qui a déjà été confirmé par ROQUES (1963). Bien sûr, les piézomètres considérés ici ne représentent qu'une partie de l'aquifère et FOVERR est exclu de ces moyennes. Cependant, la réserve accumulée dans le synclinal des Verrières est infime par rapport au volume total. De plus, FOVERR ne présente pas une minéralisation plus faible qu'ailleurs; au contraire : Mg^{++} et Sr^{++} y sont souvent très abondants. Dès lors, force nous est d'admettre trois possibilités :

	Nappe superficielle				Nappe intermédiaire								Nappe profonde							
	STASUR				STAPRO				DYNSUR				DYNPRO				AREUSE			
	n	$\bar{x}$	S	2V%	n	$\bar{x}$	S	2V%	n	$\bar{x}$	S	2V%	n	$\bar{x}$	S	2V%	n	$\bar{x}$	S	2V%
T 1)	20	7,15	0,85	24	20	7,25	0,65	18	16	9,1	1,75	38	17	7,8	0,95	24	90	7,65	0,4	10
pH	20	7,37	0,28	8	20	7,38	0,26	7	16	7,42	0,21	6	17	7,29	0,23	6	90	7,23	0,10	3
$P\ CO_2$	16	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-2}$	107	16	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	150	12	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$0,6 \cdot 10^{-2}$	109	13	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	221	46	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	110
Eh	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---
C3	20	257	50	39	20	257	31	24	16	248	27	22	17	246	29	24	90	220	23	21
TAC	20	248	33	27	20	251	26	21	16	241	21	17	17	242	25	21	90	211	20	19
Ca^{++}	20	80,7	13,5	33	20	82,7	18,1	44	16	83,5	9,3	22	17	83,5	12,6	30	90	82,8	7,8	19
Mg^{++}	20	9,73	7,04	145	20	8,01	3,39	85	16	8,51	3,39	80	17	8,65	2,56	59	90	3,51	0,78	44
Sr^{++}	16	6,87	14,9*	434	16	2,09	3,48*	333	12	2,74	4,46*	326	13	2,01	2,90*	289	90	0,26	0,10	77
Na^{+}	16	1,11	0,70	126	16	1,06	0,55	104	12	0,94	0,24	51	13	1,00	0,30	60	90	1,26	0,37	59
K^{+}	16	0,82	0,38	93	16	0,74	0,33	89	12	0,73	0,30	82	13	0,66	0,16	48	90	0,84	0,21	50
Fe^{++}	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---	2	0,09	------	---
SO_4^{--}	16	10,1	12,8	253	16	6,7	6,3	188	12	8,4	5,7	136	13	6,9	4,7	136	15	5,3	1,4	53
NO_3^{-}	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---	10	2,7	0,5	37
Cl^{-}	16	1,8	1,2	133	16	1,6	1,3	162	12	1,8	1,1	122	13	2,2	1,6	145	10	2,37	0,50	42
PO_4^{---}	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---	1	0,0	------	---
SiO_2	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---	10	2,1	0,3	29
O_2	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---	--	------	------	---
H	20	22,1	7,6	69	20	22,1	7,6	69	16	22,6	8,2	73	17	20,7	11,1	107	--	------	------	---

Tableau 25. Evolution verticale de la nappe

H altitude de la nappe au-dessus du seuil argovien du Bois de l'Halle

1) STASUR, STAPRO et AREUSE ont des températures moyennes qui sont assez bien représentatives du gradient géothermique. Pour DYNSUR et DYNPRO, T, influencé par le flux de chaleur diffusé par la pompe, n'est pas significatif.

* distribution non gaussienne, donc S sans signification formelle

1. Les piézomètres ne sont pas représentatifs de l'ensemble de l'aquifère et les infiltrations périphériques (BRANDT) se mélangent au plus profond de la nappe.

2. Les prélèvements en forages ne sont pas représentatifs de l'ensemble d'un cycle saisonnier.

3. Soit des précipitations chimiques, soit des adsorptions ioniques interviennent au niveau le plus profond.

Nous reprendrons l'examen de ce problème à la lueur d'un modèle spécialement conçu pour le magnésium, puis au vu des indices de saturation vis à vis des carbonates. Disons simplement que ces valeurs moyennes, non traitées dans une optique physico-chimique, ne sont pas exactement représentatives de la provenance des eaux récoltées selon chaque mode. Pour un forage donné, les valeurs de DYNSUR (surtout Ca^{++} et Mg^{++}) tendent à se rapprocher de celles de STAPRO et nous aurions tendance à admettre ce qui suit :

- STASUR est représentatif des couches supérieures de la nappe
- STAPRO et DYNSUR caractérisent une zone intermédiaire
- DYNPRO, tout comme AREUSE (resp. NOIRAI) représentent la nappe profonde.

En d'autres termes, les prélèvements statiques semblent représentatifs de leur horizon, alors que les prélèvements dynamiques traduisent toujours une venue verticale à partir d'un niveau immédiatement inférieur. Cela nous amène à proposer le schéma suivant (Fig. 22, tirée de MISEREZ, 1971 a) :

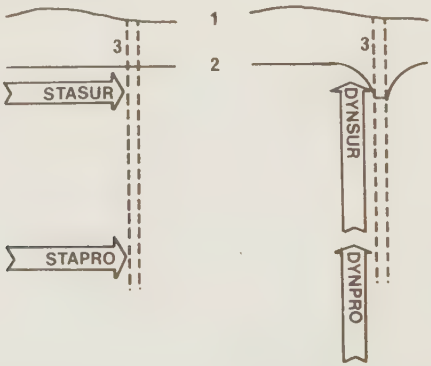


Figure 22. Aires alimentaires attribuables à chaque mode de prélèvement en forage. 1. surface topographique, 2. niveau piézométrique, 3. forage.

D'après TRIPET (communication orale), notre suggestion comporte comme condition que le plus grand débit en régime non influencé (STASUR) soit fourni par des niveaux plus perméables et de faible épaisseur. Lors du pompage, en revanche, la direction générale de bas en haut serait donnée par l'orientation des systèmes de fissures. Nos observations montrent que ces conditions ne sont réalisées que pour certaines hauteurs de la nappe.

Mais l'examen général du Tableau 25 permet de tirer, une fois de plus, une des conclusions primordiales de nos travaux, à savoir que l'altération superficielle est de loin la plus importante. Au niveau de la nappe, n'interviennent finalement que des réajustements d'équilibres.

Chapitre 4

ORIGINE DU CONTENU CHIMIQUE

Dans une certaine mesure, il est possible de reconstituer, pas à pas, l'origine du contenu chimique, tel qu'il apparaît finalement à l'exutoire. Deux questions peuvent se poser :

1. à quels niveaux du cheminement global des eaux les principales dissolutions s'opèrent-elles ?
2. au sein de quels gîtes minéraux ces "ponctions" se font-elles?

La première question nous amènera à fixer, en particulier, l'intensité de la dissolution superficielle. Ce thème sera traité au point 2. du présent chapitre. Pour résoudre la seconde, nous nous attacherons à examiner les différentes matrices de corrélations à disposition. Il s'agira alors - problème très délicat, compte tenu des hypothèques quant à la nature même du substratum - de distinguer les associations vraies ou cohérentes de celles qui ne sont que fortuites.

1. CORRELATIONS

1.1. Présentation des matrices de corrélations

Les coefficients de corrélation simples sont exprimés aux Tableaux 26 à 35. Concernant les séries AREUSE et NOIRAI, signalons que les corrélations charges dissoutes - débit seront exposées plus loin. Pour les échantillons CACHOT et BRANDT, une seule matrice a chaque fois été établie. Dans les autres cas (nappe), les mêmes distinctions qu'au chapitre précédent ont été faites. Les coefficients multiples, dont nous disposons également, n'ont pas apporté d'éclaircissements supplémentaires. Ils ne sont pas retranscrits ici. Nous n'avons pas effectué d'analyse de variances.

1.2. Signification et cohérence des associations - Gîtes minéraux

Les coefficients r sont considérés comme significatifs dans la mesure où ils satisfont aux conditions minimales établies par DAVID (1938). Ces conditions sont fixées pour une limite de confiance de 0,95 et un coefficient de corrélation de la population théorique $\rho = 0$. Cette dernière hypothèse revient à considérer que toutes les variables sont indépendantes. Dans ce cas, r est certainement significatif dès qu'il atteint, pour un n donné, les valeurs

	T	pH	PCO_2	Eh	K20	RES	C3	TAC	Ca	Mg	Sr	Na	K	Fe	SO_4	NO_3	Cl	PO_4	SiO_2	O_2
T	---																			
pH	-.03	---																		
PCO2	-.08	-.92	---																	
Eh	-.07	.10	*	---																
K20	---	---	---	---	---															
RES	---	---	---	---	---	---														
C3	-.29	-.70	.73	-.37	---	---	---													
TAC	-.24	-.73	.78	-.33	---	---	.99	---												
Ca	-.33	-.73	.81	*	---	---	.95	.97	---											
Mg	.16	.09	.00	*	---	---	.18	.16	.04	---										
Sr	-.02	-.08	.24	*	---	---	.34	.31	.18	.09	---									
Na	.52	-.33	-.15	*	---	---	-.10	-.01	.03	-.26	-.31	---								
K	.63	.24	-.31	*	---	---	-.51	-.45	-.49	-.02	-.26	.59	---							
Fe	.30	.06	.00	.39	---	---	-.43	-.39	-.31	-.23	-.29	.26	.36	---						
S04	-.25	.54	-.51	*	---	---	-.20	-.21	-.17	.16	.13	-.20	-.05	-.03	---					
N03	-.46	.56	-.55	*	---	---	-.25	-.28	-.20	.06	-.15	-.32	-.25	-.12	.79	---				
Cl	.35	.13	-.24	*	---	---	-.46	-.42	-.39	-.08	-.44	.66	.48	.03	.09	.05	---			
P04	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---		
Si02	.44	-.51	.45	*	---	---	.33	.37	.33	.10	-.11	.54	.47	.07	-.28	-.48	.12	---	---	
O2	-.21	.80	-.80	.25	---	---	-.61	-.62	-.54	-.14	-.07	-.33	-.01	.29	.61	.53	.09	---	-.56	---

Tableau 26 a). Matrice de corrélations : BRANDT $18 \leq n \leq 27$

* S sur Eh étant très petit, ces corrélations sont vraisemblablement non significatives

	T	pH	PCO_2	Eh	K20	RES	C3	TAC	Ca	Mg	Sr	Na	K	Fe	SO_4	NO_3	Cl	PO_4	SiO_2	O_2
T	---																			
pH	-.20	---																		
PCO2	-.16	-.88	---																	
Eh	.49	-.34	.28	---																
K20	---	---	---	---	---															
RES	---	---	---	---	---	---														
C3	-.29	.46	-.32	-.63	---	---	---													
TAC	-.29	.50	-.41	-.60	---	---	.99	---												
Ca	-.26	.46	-.35	-.53	---	---	.99	.99	---											
Mg	-.40	.52	-.20	-.47	---	---	.78	.80	.76	---										
Sr	-.21	.19	.04	-.27	---	---	.58	.60	.56	.78	---									
Na	-.50	.30	.07	-.49	---	---	.72	.71	.70	.86	.67	---								
K	-.49	.14	.28	-.31	---	---	.23	.18	.17	.33	-.07	.55	---							
Fe	-.27	-.10	-.19	-.54	---	---	.42	.44	.42	.22	.17	.31	.05	---						
S04	.37	-.48	.18	-.09	---	---	-.26	-.32	-.31	-.49	-.43	-.36	-.23	.19	---					
N03	-.18	-.27	.48	.43	---	---	-.07	-.06	-.04	.05	.15	.40	.61	-.17	-.08	---				
Cl	-.42	-.11	.19	-.20	---	---	-.12	-.10	-.11	.18	-.03	.46	.84	-.05	-.15	.61	---			
P04	-.19	-.18	.23	-.14	---	---	.00	-.06	-.04	-.03	-.20	.27	.74	.07	.12	.39	.82	---		
Si02	-.18	.02	.07	.08	---	---	.44	.47	.48	.48	.35	.70	.22	.47	-.31	.32	.28	.19	---	
O2	-.57	.64	-.50	-.20	---	---	.39	.42	.38	.50	.30	.32	.09	-.06	-.65	.04	.09	---	.09	---

Tableau 26 b). Matrice de corrélations : CACHOT $22 \leq n \leq 33$

($P\ CO_2$: n = 15)

	T	pH	PCO_2	Eh	K20	C3	TAC	Ca	Mg	Sr	Na	K	Fe	SO_4	NO_3	Cl	PO_4	SiO_2	O_2	H
T	---																			
pH	.68	---																		
PCO2	-.26	-.81	---																	
Eh	---	---	---	---																
K20	---	---	---	---	---															
C3	-.25	-.34	.00	---	---	---														
TAC	-.10	-.27	.19	---	---	.92														
Ca	-.09	.12	-.26	---	---	.28	.48	---												
Mg	-.21	-.28	-.03	---	---	.87	.74	.08	---											
Sr	.03	.00	-.08	---	---	.80	.57	-.08	.83	---										
Na	-.56	-.27	.48	---	---	-.04	.14	.35	-.16	-.15	---									
K	-.42	-.22	.48	---	---	.45	.44	.17	.30	.41	.68	---								
Fe	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---							
SO4	-.06	.09	-.15	---	---	.84	.63	-.03	.76	.94	-.13	.44	---	---						
NO3	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---					
Cl	.38	-.37	.41	---	---	.39	.39	.17	.36	.45	.03	.38	---	.30	---	---				
PO4	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---			
SiO2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---		
O2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
H	-.19	.19	.27	---	---	-.66	-.45	.16	-.87	-.82	.19	-.19	---	-.75	---	-.26	---	---	---	---

Tableau 27 a). Matrice de corrélations : STASUR $16 \leq n \leq 20$
* valeur alternative (n différent) : -.11
H altitude de la nappe au-dessus du seuil argovien du Bois de l'Halle

	T	pH	PCO_2	Eh	K20	C3	TAC	Ca	Mg	Sr	Na	K	Fe	SO_4	NO_3	Cl	PO_4	SiO_2	O_2	H
T	---																			
pH	.78*	---																		
PCO2	-.24	-.76	---																	
Eh	---	---	---	---																
K20	---	---	---	---	---															
C3	-.23	-.42	.60	---	---	---														
TAC	-.30	-.54	.63	---	---	.93	---													
Ca	.18	-.14	.14	---	---	.38	.47	---												
Mg	-.19	-.01	-.05	---	---	.41	.36	.17	---											
Sr	.04	.18	-.17	---	---	.16	-.04	.04	.32	---										
Na	-.18	-.13	.09	---	---	.37	.43	.08	.62	.03	---									
K	-.03	.17	-.15	---	---	-.01	-.04	.34	.05	.34	.05	---								
Fe	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---							
SO4	.05	.23	-.23	---	---	.28	.10	.23	.28	.92	-.01	.42	---	---						
NO3	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---					
Cl	-.05	.11	-.22	---	---	.18	.16	.16	.45	.69	.41	.22	---	.65	---	---				
PO4	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---			
SiO2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---		
O2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
H	.21	-.26	.36	---	---	-.18	.09	.03	-.68	-.79	-.40	-.18	---	-.66	---	-.79	---	---	---	---

Tableau 27 b). Matrice de corrélation : STAPRO $16 \leq n \leq 20$
* valeur alternative : .16

	T	pH	PCO_2	Eh	K20	C3	TAC	Ca	Mg	Sr	Na	K	Fe	SO_4	NO_3	Cl	PO_4	SiO_2	O_2	H
T	---																			
pH	-35	---																		
PCO2	.00	-78	---																	
Eh	---	---	---	---																
K20	---	---	---	---	---															
C3	.24	.15	-13	---	---	---														
TAC	.12	-09	.03	---	---	.89	---													
Ca	-06*	-07	.04	---	---	.84	.85	---												
Mg	.40	.31	-29	---	---	.56	.49	.21	---											
Sr	-07	.33	-13	---	---	.33	.05	.12	.32	---										
Na	-46	.06	-03	---	---	.66	.66	.74	.12	.17	---									
K	-51	.28	.01	---	---	.39	.36	.47	.03	.03	.48	---								
Fe	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---							
SO4	-05	.62	-40	---	---	.35	.00	.10	.50	.78	.16	.04	---	---						
NO3	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---					
Cl	-47	.26	.03	---	---	.50	.32	.49	.12	.71	.61	.63	---	.49	---	---				
PO4	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---			
SiO2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---		
O2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
H	-23	-30	.17	---	---	-35	-05	.02	-60	-89	-01	.21	---	-72	---	-50	---	---	---	---

Tableau 28 a). Matrice de corrélations : DYNSUR $12 \leqslant n \leqslant 16$
* valeur alternative : .01
H altitude de la nappe au-dessus du seuil argovien du Bois de l'Halle

	T	pH	PCO_2	Eh	K20	O3	TAC	Ca	Mg	Sr	Na	K	Fe	SO_4	NO_3	Cl	PO_4	SiO_2	O_2	H
T	---																			
pH	.65	---																		
PCO2	-43	-70	---																	
Eh	---	---	---	---																
K20	---	---	---	---	---															
C3	-27	-60	.55	---	---	---														
TAC	-16	-53	.57	---	---	.97	---													
Ca	-09	-54	.58	---	---	.88	.90	---												
Mg	.61	.37	-54	---	---	.22	.20	.09	---											
Sr	-07	.06	-18	---	---	.06	-04	-11	.37	---										
Na	.46	.03	-09	---	---	.16	.29	.19	.60	.03	---									
K	.50	-04	.35	---	---	.31	.39	.37	.32	.17	.58	---								
Fe	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---							
SO4	.00	-02	-08	---	---	.39	.28	.18	.30	.64	.00	.36	---	---						
NO3	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---					
Cl	.62	.20	-16	---	---	.04	.14	.05	.69	.38	.85	.73	---	.26	---	---				
PO4	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---			
SiO2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---		
O2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
H	-75	-41	.38	---	---	-11	-06	.05	-78	-45	-53	-62	---	-45	---	-85	---	---	---	---

Tableau 28 b). Matrice de corrélations : DYNPRO $13 \leqslant n \leqslant 17$

	T	pH	PCO_2	Eh	K20	C3	TAC	Ca	Mg	Sr	Na	K	Fe	SO_4	NO_3	Cl	PO_4	SiO_2	O_2	H
T	---																			
pH	-.08	---																		
PCO2	.08	-.73	---																	
Eh	---	---	---	---																
K20	---	---	---	---	---															
C3	.17	.42*	-.63	---	---	---														
TAC	-.06	-.31	-.06	---	---	.57	---													
Ca	.03	.27	-.26	---	---	.30	.39	---												
Mg	.64	-.25	-.05	---	---	.50	.09	-.08	---											
Sr	.42	.09	-.11	---	---	.01	.03	.26	.86	---										
Na	.01	-.26	.08	---	---	-.01	.42	.36	.31	.47	---									
K	.33	.35	-.23	---	---	.36	.19	.08	.55	.56	.13	---								
Fe	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---							
SO4	.37	.13	-.20	---	---	.12	-.05	-.24	.67	.60	-.09	.67	---	---						
NO3	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---					
Cl	.24	-.37	.23	---	---	-.25	.28	.42	.20	.36	.73	.08	---	-.05	---	---				
PO4	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---			
SiO2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---		
O2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
H	-.13	.25	.02	---	---	-.55	.29	-.49	-.32	-.01	-.63	.36	---	.64	---	-.42	---	---	---	---

Tableau 29 a). Matrice de corrélations : FOBROU $14 \leq n \leq 18$
* valeur alternative : -.18
H altitude de la nappe au-dessus du seuil argovien du Bois de l'Halle

	T	pH	PCO_2	Eh	K20	C3	TAC	Ca	Mg	Sr	Na	K	Fe	SO_4	NO_3	Cl	PO_4	SiO_2	O_2	H
T	---																			
pH	.47	---																		
PCO2	-.49	-.67	---																	
Eh	---	---	---	---																
K20	---	---	---	---	---															
C3	-.40	-.58	-.36	---	---	---														
TAC	-.45	-.33	.09	---	---	.62	---													
Ca	.29	.17	-.50	---	---	.28	.31	---												
Mg	-.34	-.72	.24	---	---	.44	-.31	-.21	---											
Sr	.22	-.25	-.12	---	---	-.21	-.29	.14	.83	---										
Na	-.50	-.19	.47	---	---	-.08	.21	.16	.12	-.10	---									
K	-.46	.08	.37	---	---	-.15	-.02	.06	.04	-.16	.94	---								
Fe	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---							
SO4	.08	.45	-.38	---	---	.39	-.14	.36	-.20	-.25	.03	.07	---	---						
NO3	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---					
Cl	.10	-.02	-.04	---	---	-.63	-.33	.05	.02	.30	-.17	-.07	---	-.47	---	---				
PO4	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---			
SiO2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---		
O2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
H	.40	.62	-.45	---	---	.65	.25	.31	-.31*	.23	-.19	-.32	---	.53	---	-.70	---	---	---	---

Tableau 29 b). Matrice de corrélations : FOCLEF $14 \leq n \leq 18$
* valeur alternative : .25

	T	pH	PCO_2	Eh	K20	C3	TAC	Ca	Mg	Sr	Na	K	Fe	SO_4	NO_3	Cl	PO_4	SiO_2	O_2	H
T	---																			
pH	.07	---																		
PCO2	-.23	-.80	---																	
Eh	---	---	---	---																
K20	---	---	---	---	---															
C3	-.14	-.71	.47	---	---	---														
TAC	-.23	-.71	.55	---	---	.98	---													
Ca	-.11	-.73	.72	---	---	.78	.83	---												
Mg	.10	.67	-.66	---	---	-.74	-.69	-.92	---											
Sr	.13	.14	-.24	---	---	-.39	-.29	-.31	.33	---										
Na	-.20	.14	-.10	---	---	-.07	-.04	-.29	.22	.13	---									
K	-.28	.14	-.01	---	---	.00	-.08	.17	-.38	.22	.25	---								
Fe	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---							
SO4	.07	.05	-.25	---	---	.13	.10	.11	-.13	.28	-.34	.09	---	---						
NO3	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---					
Cl	-.27	.16	-.04	---	---	-.29	-.22	.01	-.07	.28	.48	.79	---	-.31	---	---				
PO4	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---			
SiO2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---		
O2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
H	-.14	-.54	.57	---	---	.59	.53	.81	-.86	-.07	-.34	.53	---	.16	---	.21	---	---	---	---

Tableau 30 a). Matrice de corrélations : FOCACH $14 \leq n \leq 18$
H altitude de la nappe au-dessus du seuil argovien
du Bois de l'Halle

	T	pH	PCO_2	Eh	K20	C3	TAC	Ca	Mg	Sr	Na	K	Fe	SO_4	NO_3	Cl	PO_4	SiO_2	O_2	H
T	---																			
pH	.50	---																		
PCO2	-.27	-.70	---																	
Eh	---	---	---	---																
K20	---	---	---	---	---															
C3	-.41	-.26	-.08	---	---	---														
TAC	-.25	-.05	-.11	---	---	.95														
Ca	.27	.24	-.40	---	---	-.22	-.11	---												
Mg	-.19	-.24	-.18	---	---	.87	.94	.10	---											
Sr	-.31	.01	-.12	---	---	.96	.94	.02	.94	---										
Na	.67	-.01	-.20	---	---	-.25	-.05	.16	.11	-.21	---									
K	-.12	.07	.07	---	---	.25	.35	.43	.29	.31	-.11	---								
Fe	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---							
SO4	-.26	.29	-.32	---	---	.90	.88	.09	.82	.90	-.19	.34	---	---						
NO3	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---					
Cl	.62	.02	-.37	---	---	-.05	.15	.25	.32	.02	.95	-.10	---	.01	---	---				
PO4	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---			
SiO2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---		
O2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
H	-.61	-.32	.60	---	---	-.38	-.35	-.38	-.54	-.27	-.69	-.03	---	-.37	---	-.83	---	---	---	---

Tableau 30 b). Matrice de corrélations : FOBREV $15 \leq n \leq 19$

	T	pH	PCO_2	Eh	K20	C3	TAC	Ca	Mg	Sr	Na	K	Fe	SO_4	NO_3	Cl	PO_4	SiO_2	O_2	H
T	---																			
pH	-.07	---																		
PCO2	.60	-.44	---																	
Eh	---	---	---	---																
K20	---	---	---	---	---															
C3	.36	.13	.20	---	---	---														
TAC	-.26	-.02	.23	---	---	.31	---													
Ca	.20	-.01	-.20	---	---	.77	.09	---												
Mg	-.43	.37	-.54	---	---	-.44	-.33	-.25	---											
Sr	.30	-.10	.11	---	---	.90	.06	.83	-.32	---										
Na	-.40	.30	-.43	---	---	-.74	-.40	-.58	.91	-.66	---									
K	-.41	.34	-.43	---	---	-.73	-.37	-.58	.91	-.66	1.0	---								
Fe	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---							
SO4	.40	-.04	.12	---	---	.91	.03	.83	-.51	.96	-.78	-.77	---	---						
NO3	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---					
Cl	-.34	.37	-.42	---	---	-.74	-.42	-.59	.89	-.68	.99	.99	---	-.78	---	---				
PO4	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---			
SiO2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---		
O2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
H	.01	-.23	.23	---	---	-.65	-.10	-.69	-.34	-.71	.07	.06	---	-.54	---	.11	---	---	---	---

Tableau 31 a). Matrice de corrélations : FOVERR n = 11
H altitude de la nappe au-dessus du seuil argovien du Bois de l'Halle

	T	pH	PCO_2	Eh	K20	C3	TAC	Ca	Mg	Sr	Na	K	Fe	SO_4	NO_3	Cl	PO_4	SiO_2	O_2	H
T	---																			
pH	.60	---																		
PCO2	---	---	---																	
Eh	---	---	---	---																
K20	---	---	---	---	---															
C3	.51	.30	---	---	---	---														
TAC	.32	.21	---	---	---	.77	---													
Ca	.45	.73	---	---	---	.61	.51	---												
Mg	.27	.02	---	---	---	.73	.41	.25	---											
Sr	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---										
Na	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---									
K	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---								
Fe	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---							
SO4	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---						
NO3	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---					
Cl	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---				
PO4	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---			
SiO2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---		
O2	.34	.57	---	---	---	.31	.34	.48	-.06	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
H	-.20	.25	---	---	---	-.21	.04	.13	-.53	---	---	---	---	---	---	---	---	---	.39	---

Tableau 31 b). Matrice de corrélations : FORAG 1 (18.4 au 9.5.68, sans FOVERR) n = 16

	T	pH	PCO_2	Eh	K20	C3	TAC	Ca	Mg	Sr	Na	K	Fe	SO_4	NO_3	Cl	PO_4	SiO_2	O_2	H
T	---																			
pH	.43	---																		
PCO2	-.53	-.44	---																	
Eh	---	---	---	---																
K20	---	---	---	---	---															
C3	-.17	-.20	.42	---	---	---														
TAC	-.19	-.20	.43	---	---	.90	---													
Ca	-.15	-.46	.25	---	---	.41	.63	---												
Mg	-.07	.15	.34	---	---	.85	.70	-.05	---											
Sr	-.12	-.15	.24	---	---	.77	.45	-.10	.76	---										
Na	-.10	-.56	.30	---	---	.40	.53	.93	-.06	-.02	---									
K	-.03	-.12	.06	---	---	.74	.43	-.02	.69	.96	.06	---								
Fe	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---							
SO4	-.04	-.03	.21	---	---	.77	.49	.03	.75	.93	.09	.91	---	---						
NO3	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---					
Cl	.02	-.25	.01	---	---	.51	.21	.16	.40	.65	.25	.74	---	.71	---	---				
PO4	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---			
SiO2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---		
O2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
H	-.08	-.14	.01	---	---	-.53	-.26	.08	-.64	-.65	.11	-.66	---	-.73	---	-.81	---	---	---	---

Tableau 32 a). Matrice de corrélations : FORAG 2 (28.10 au 7.11.68, sans FOVERR) n = 16
H altitude de la nappe au-dessus du seuil argovien du Bois de l'Halle

	T	pH	PCO_2	Eh	K20	C3	TAC	Ca	Mg	Sr	Na	K	Fe	SO_4	NO_3	Cl	PO_4	SiO_2	O_2	H
T	---																			
pH	-.05	---																		
PCO2	-.14	-.71	---																	
Eh	---	---	---	---																
K20	---	---	---	---	---															
C3	-.36	-.32	.66	---	---	---														
TAC	-.37	-.39	.71	---	---	.95	---													
Ca	-.05	-.19	.51	---	---	.53	.61	---												
Mg	-.13	.22	-.42	---	---	-.01	-.06	-.08	---											
Sr	-.08	.26	-.22	---	---	.12	-.07	-.19	.61	---										
Na	-.48	.15	.01	---	---	.08	.18	.13	.11	-.15	---									
K	-.44	.36	-.04	---	---	.15	.20	.47	.20	.03	.60	---								
Fe	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---							
SO4	-.19	.28	-.12	---	---	.18	.01	.17	.58	.89	.00	.32	---	---						
NO3	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---					
Cl	-.30	.21	-.07	---	---	.37	.35	.15	.72	.39	.14	.42	---	.39	---	---				
PO4	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---			
SiO2	.43	.00	-.54	---	---	.84	-.82	-.53	.15	-.07	-.33	-.50	---	-.18	---	-.31	---	---		
O2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
H	-.22	-.37	.63	---	---	.71	.79	.68	-.14	-.37	-.01	.21	---	-.20	---	.28	---	-.54	---	---

Tableau 32 b). Matrice de corrélations : FORAG 3 (3.3 au 19.3.69, sans FOVERR) n = 18

	T	pH	PCO_2	Eh	K20	C3	TAC	Ca	Mg	Sr	Na	K	Fe	SO_4	NO_3	Cl	PO_4	SiO_2	O_2	H
T	---																			
pH	-.27	---																		
PCO2	.19	-.88	---																	
Eh	---	---	---	---																
K20	---	---	---	---	---															
C3	-.10	-.31	.35	---	---	---														
TAC	-.08	-.52	.51	---	---	.95	---													
Ca	.09	-.62	.71	---	---	.53	.69	---												
Mg	.05	-.07	-.04	---	---	.73	.60	-.06	---											
Sr	-.16	.22	-.17	---	---	.66	.43	-.18	.82	---										
Na	-.15	-.01	.07	---	---	.31	.38	.50	-.01	-.06	---									
K	-.25	.12	-.12	---	---	.72	.61	.02	.77	.76	.20	---								
Fe	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---							
SO4	-.19	.13	-.04	---	---	.71	.51	-.01	.79	.95	.08	.78	---	---						
NO3	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---					
Cl	-.05	.24	-.25	---	---	.24	.18	.08	.34	.42	.59	.40	---	.48	---	---				
PO4	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---			
SiO2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---		
O2	-.29	.11	.04	---	---	.00	.09	.39	-.50	-.37	.64	.01	---	-.28	---	.00	---	---	---	
H	.05	-.27	.32	---	---	-.38	-.24	.08	-.61	-.71	-.11	-.57	---	-.71	---	.81	---	---	.40	---

Tableau 33 a). Matrice de corrélations : FORAG 4 (10.9 au 19.9.69, sans FOVERR) n = 16
H altitude de la nappe au-dessus du seuil argovien du Bois de l'Halle

	T	pH	PCO_2	Eh	K20	C3	TAC	Ca	Mg	Sr	Na	K	Fe	SO_4	NO_3	Cl	PO_4	SiO_2	O_2	H
T	---																			
pH	-.08	---																		
PCO2	-.06	-.94	---																	
Eh	---	---	---	---																
K20	---	---	---	---	---															
C3	-.14	-.82	.91	---	---	---														
TAC	.03	-.89	.88	---	---	.94	---													
Ca	.07	-.69	.47	---	---	.46	.69	---												
Mg	.25	-.63	.72	---	---	.86	.83	.26	---											
Sr	.78	-.55	.34	---	---	.39	.47	.17	.63	---										
Na	.07	-.93	.96	---	---	.77	.78	.46	.59	.64	---									
K	.82	-.54	.40	---	---	.23	.45	.51	.39	.88	.55	---								
Fe	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---							
SO4	.97	-.29	.13	---	---	.02	.21	.25	.34	.86	.28	.93	---	---						
NO3	.13	-.51	.29	---	---	.23	.48	.82	.12	.08	.25	.41	---	.24	---					
Cl	.77	-.45	.20	---	---	.08	.34	.64	.19	.65	.34	.92	---	.86	.58	---				
PO4	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---			
SiO2	.03	.19	.09	---	---	.15	-.08	-.77	.41	.25	.03	-.24	---	-.07	-.68	-.53	---	---		
O2	-.51	.14	-.22	---	---	-.22	-.15	.33	-.55	-.58	-.18	-.28	---	-.43	.03	-.12	---	-.63	---	
H	-.90	.40	-.32	---	---	-.29	-.42	-.20	-.63	-.93	-.39	-.86	---	-.93	-.16	-.72	---	-.18	.61	---

Tableau 33 b). Matrice de corrélations : FORAG 5 (17.8 au 19.8.71, sans FOVERR, à une exception près : mode statique)
n = 7

	T	pH	PCO_2	Eh	K20	RES	C3	TAC	Ca	Mg	Sr	Na	K	Fe	SO_4	NO_3	Cl	PO_4	SiO_2	O_2
T	---																			
pH	▾32	---																		
PCO2	.39	▾69	---																	
Eh	---	---	---	---																
K20	.44	▾51	.49	---	---															
RES	.29	▾29	.44	---	.73	---														
C3	.44	▾54	.52	---	.95	.71	---													
TAC	.43	▾56	.56	---	.95	.66	.92	---												
Ca	.38	▾40	.60	---	.69	.40	.68	.70	---											
Mg	.49	▾14	.32	---	.70	.53	.64	.61	.51	---										
Sr	.40	.01	.13	---	.48	.57	.42	.35	.17	.81	---									
Na	.38	▾10	.41	---	.44	.18	.36	.44	.53	.65	.33	---								
K	.33	▾18	.19	---	.63	.56	.61	.56	.61	.73	.45	.57	---							
Fe	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---						
SO4	.61	.29	▾50	---	.56	.60	.64	.55	.46	.79	.89	.58	.57	---	---					
NO3	.81	▾02	.63	---	.66	.74	.59	.61	.74	.31	.22	.65	.59	---	.34	---				
Cl	▾38	.42	▾49	---	▾12	---	▾29	▾33	▾40	.14	.27	.04	.37	---	.75	---	---			
PO4	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---		
SiO2	.42	▾19	.16	---	.83	.79	.91	.86	.72	.95	.90	.66	.61	---	.73	.28	---	---	---	
O2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Tableau 34 a). Matrice de corrélations : AREUSE
8 (anions principalement) $\leqslant n \leqslant 90$

	T	pH	PCO_2	Eh	K20	RES	C3	TAC	Ca	Mg	Sr	Na1)	K1)	Fe	SO_4	NO_3	Cl	PO_4	SiO_2	O_2
T	---																			
pH	▾19	---																		
PCO2	▾60	▾47	---																	
Eh	---	---	---	---																
K20	.75	▾18	▾37	---	---															
RES	.77	▾11	---	---	.71	---														
C3	.79	▾34	▾34	---	.92	.82	---													
TAC	.83	▾23	▾31	---	.93	.83	.94	---												
Ca	.67	▾18	.07	---	.81	.67	.78	.83	---											
Mg	.58	▾06	▾42	---	.66	.44	.60	.63	.30	---										
Sr	.61	▾25	▾41	---	.65	.50	.68	.65	.41	.83	---									
Na1)	.45	▾11	.29	---	.57	.47	.58	.50	.29	.76	.89	---								
K1)	.38	▾12	▾16	---	.43	.52	.51	.40	.29	.41	.71	.82	---							
Fe	▾36	---	---	---	---	---	▾57	---	▾60	▾08	---	---	---	---						
SO4	▾12	.39	---	---	.06	.15	▾17	▾05	▾21	.36	.42	.50	.29	---	---					
NO3	▾54	▾18	---	---	▾51	▾52	▾53	▾53	▾35	▾62	▾45	▾22	.11	---	---	---				
Cl	▾27	.11	---	---	▾17	.09	▾32	▾35	▾40	.13	.16	.50	.87	---	.20	---	---			
PO4	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---		
SiO2	.81	▾27	---	---	.81	.77	.75	.73	.74	.82	.90	.77	.34	---	.19	▾40	---	---	---	
O2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Tableau 34 b). Matrice de corrélations : NOIRAI $21 \leqslant n \leqslant 104$
1) les échantillons pour lesquels Na est inférieur à K ont été éliminés

	T	pH	PCO_2	Eh	K2O	RES	C3	TAC	Ca	Mg	Sr	Na	K	Fe	SO_4	NO_3	Cl	PO_4	SiO_2	O_2
T	---																			
pH	▾24	---																		
PCO2	▾23*	▾40	---																	
Eh	---	---	---	---																
K2O	.44	▾02	.04	---	---															
RES	.44	▾02	.54	---	.70	---														
C3	.61	▾04	.10	---	.81	.64	---													
TAC	.69	▾14	▾18	---	.85	.68	.92	---												
Ca	▾21	.47	.57&	---	.31	.16	.22	.10	---											
Mg	.79	.04	▾08	---	.53	.46	.70	.73	.18	---										
Sr	.76	.08	.26"	---	.54	.48	.75	.73	.26	.87	---									
Na	.41	▾07	▾68	---	.72	.60	.57	.59	.19	.41	.41	---								
K	.40	.10	▾14	---	.78	.59	.69	.65	.39	.44	.46	.75	---							
Fe	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---						
SO4	▾15	▾07	.62	---	▾21	.11	▾34	▾63	.42	▾26	.02	.05	.22	---	---					
NO3	.25	▾20	.46	---	.43	.51	.37	.18	.84	.48	.08	▾19	.59	---	.49	---				
Cl	.40	▾57	▾18	---	.77	.66	.57	.70	.61	.38	.50	.93	.67	---	.91	---	---			
PO4	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---		
SiO2	.69	.05	.21	---	.73	.55	.87	.81	.79	.95	.56	▾30	.47	---	▾08	.67	---	---	---	
O2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Tableau 35 a). Matrice de corrélations : SERJER $8 \leqslant n \leqslant 47$
* valeur alternative : .22
& valeur alternative : ▾44
" valeur alternative : ▾26

	T	pH	PCO_2	Eh	K2O	RES	C3	TAC	Ca	Mg	Sr	Na	K	Fe	SO_4	NO_3	Cl	PO_4	SiO_2	O_2
T	---																			
pH	▾14	---																		
PCO2	.56*	▾67	---																	
Eh	---	---	---	---																
K2O	▾09	▾27	.36	---	---															
			▾53																	
RES	---	---	---	---	---	---														
C3	.31	▾27	.37	---	.65	---	---													
			▾25																	
TAC	▾11	▾24	.35	---	.81	---	.75	---												
			▾44																	
Ca	▾23	.64	▾71	---	▾29	---	▾40	▾32	---											
Mg	.66	▾63	▾52	---	.34	---	.64	.41	▾54	---										
			.58																	
Sr	▾13	.27	.38	---	.03	---	.06	.11	.21	▾18	---									
			-36																	
Na	▾27	.24	▾68	---	.16	---	.00	.12	.21	▾35	.08	---								
K	▾21	.30	▾51	---	.28	---	.23	.28	.33	▾15	▾05	.42	---							
Fe	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---						
SO4	▾50	▾44	.77	---	▾41	---	▾17	▾27	.16	▾40	.64	▾55	▾47	---	---					
NO3	.08	.25	.06	---	▾80	---	▾93	▾86	.68	▾84	▾51	▾60	▾66	---	▾06	---				
Cl	.11	.05	▾13	---	▾23	---	▾26	▾26	.12	▾27	▾17	.19	▾02	---	▾53	---	---			
PO4	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---		
SiO2	▾01	▾06	▾53	---	.96	---	.88	.93	▾83	.98	.20	.92	.87	---	▾38	▾78	---	---	---	
O2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Tableau 35 b). Matrice de corrélations : SEYON $8 \leqslant n \leqslant 55$
* valeur alternative : ▾29
D'autres valeurs alternatives sont en second rang.

suivantes :

n =	7	10	15	20	25	50	100
r =	±0,75	±0,65	±0,50	±0,45	±0,40	±0,30	±0,20

Pratiquement, nous n'avons considéré que les associations s'exprimant avec $r \geqslant \pm 0,50$.

Ces associations sont conformes aux hypothèses de départ et les paramètres bien reliés entre eux dans la mesure où ils s'inscrivent dans l'un ou plusieurs des schémas suivants :

1. lois de l'équilibre thermodynamique
2. lois de l'équilibre biologique
3. lois de l'écoulement, en conformité avec la structure géologique et le contenu géochimique du support solide; nature des gîtes minéraux
4. analogies analytiques et diverses.

Lois de l'équilibre thermodynamique

Les lois de l'équilibre thermodynamique sont bien vérifiées dans les zones où s'élaborent, puis s'équilibrent, voire se réajustent les systèmes $CaO - CO_2 - H_2O$ ou $MgO - CaO - CO_2 - H_2O$. Ainsi, dans un environnement essentiellement calcaire et avec un temps de contact suffisant, les variables pH, P CO_2, Ca^{++} et HCO_3^- (TAC) sont associées d'une manière particulièrement cohérente. C'est le cas des séries BRANDT, DYNPRO et FORAG 4. Le pH est alors relié négativement à P CO_2, Ca^{++} et HCO_3^-, tandis que les variables P CO_2, Ca^{++} et HCO_3^- ont de bonnes corrélations positives entre elles. Dans un environnement mixte calcaire -dolomie, Mg^{++} est parfois associé en supplément à tous ces paramètres : sa corrélation avec Ca^{++} est alors négative et son comportement vis à vis du pH, de P CO_2 et de HCO_3^- est juste l'inverse de celui du calcium . Ce cas, illustré par FOCACH, manifeste un déplacement progressif de Ca^{++} par Mg^{++}, ou vice-versa. T n'est jamais cohérent avec l'ensemble du système. Ainsi, pour DYNPRO, le pH augmente bien avec la température, reliée elle-même, négativement, à P CO_2. Mais les couples T - HCO_3^- et T - Ca^{++} ne sont plus associés. Cela tend bien à prouver que la Loi de HENRY est nettement supplantée par d'autres facteurs et que, dans le cas particulier, les associations de T avec pH et P CO_2 sont attribuables aux lois de l'écoulement souterrain (niveau piézométrique H).

Lorsque les schémas 2 et 3 s'interposent, l'équilibre des carbonates

n'est plus aussi cohérent. Voir, à ce sujet, CACHOT et STASUR : P CO_2 et pH y sont corrélables, sans que ces deux paramètres le soient, à leur tour, avec HCO_3^- et Ca^{++} d'une manière suffisante. Mais il faut aussi remarquer que des régressions linéaires entre paramètres des systèmes thermodynamiques ne reflètent qu'imparfaitement les covariations. Si l'on s'intéresse, par exemple, à l'aggressivité des eaux face aux carbonates, les deux plages de sur et sous-saturation sont de part et d'autre de droites du type pH = f (p $[HCO_3^-]$) ou (pH - p $[Ca^{++}]$) = f (p $[HCO_3^-]$) suivant que P CO_2 est fixé ou non (STUMM et MORGAN, 1970, p : 410).

L'ensemble des principaux paramètres caractérisant une phase silicatée (pH, SiO_2, Na^+, K^+, T, pour l'altération de quelques phyllosilicates) ne sont jamais reliables entre eux. Au mieux, la famille Na^+ - K^+ - SiO_2 - T est-elle cohérente dans la zone d'infiltration sur calcaire (BRANDT). Une augmentation de la température y accélère le lessivage des alcalins. Dans tous les autres cas, trop de facteurs s'interposent, à commencer par la prédominance d'autres associations minérales plus solubles (NaCl, KCl, etc...) qui majorisent la phase d'altération des argiles. Relevons, cependant, l'excellente association Na^+ - SiO_2 dans la série CACHOT, laquelle est, il faut le dire, caractérisée par un drainage maximum. Au vu de la matrice globale, on ne peut toutefois écarter la possibilité d'une simple co-dilution au cours d'épisodes météorologiques. Le système Eh - pH - T - O_2 - Fe^{++} n'est lui-même jamais totalement cohérent. Dans la matrice CACHOT, Fe^{++} est relié négativement à Eh. En revanche, les covariances du fer et du Eh avec la phase carbonatée y sont relativement bien établies, vraisemblablement par l'intermédiaire des substances humiques.

Lois de l'équilibre biologique

Au niveau de la biosphère, l'association pH - P CO_2 - SO_4^{--} - NO_3^- - O_2 (corrélation simple entre éléments pris deux à deux s'entend) de BRANDT est remarquable : aux pH les plus basiques correspondent les plus faibles pressions en CO_2 et les plus fortes en O_2, en même temps qu'augmentent les oxydes supérieurs du soufre et de l'azote. La température n'est pas associée.

Lois de l'écoulement, en conformité avec la structure géologique et le contenu géochimique du support solide; nature des gîtes minéraux

Dans la zone des forages, les niveaux piézométriques fluctuent

à la hauteur du Portlandien supérieur et du Purbeckien. Lorsque le niveau H, pris par rapport à l'altitude du seuil argovien au Bois de l'Halle, est bas, la structure synclinale permet un emmagasinage plus important des eaux dans les dolomites et évaporites, relativement au volume total de la roche encaissante, pour une tranche de nappe superficielle. Le contenu en Mg^{++}, Sr^{++}, Na^{+}, K^{+}, SO_4^{--} et Cl^{-} des eaux corrobore les travaux de PERSOZ (in KIRALY,1973).On consultera le Tableau 2, au chapitre premier. FORAG 5, par exemple, présente des associations excellentes entre T, Sr^{++}, K^{+}, SO_4^{--}, Cl^{-} et H. Tous les éléments sont corrélés positivement entre eux et négativement avec H. Ailleurs, on a aussi les associations C3 - TAC - Mg^{++} - Sr^{++} - SO_4^{--} - H (STASUR), Sr^{++} - SO_4^{--} - Cl^{-} - H (STAPRO et DYNSUR), Na^{+} - K^{+} - Cl^{-} - H (DYNPRO). Naturellement, il n'est guère possible de définir, a fortiori, les vraies associations minérales. Ainsi, il n'est pas prouvé que $MgCl_2$ (FORAG 3, FOVERR) ou $MgSO_4$ (FORAG 4) soient à l'origine de la covariation positive du cation et de l'anion. En revanche, KCl (CACHOT, DYNPRO, FOVERR, etc...) et NaCl (FOVERR) sont presque certains, de même que $SrSO_4$ (nombreux exemples).

La matrice partielle (FOVERR) :

	Ca^{++}	Mg^{++}	Sr^{++}	Na^{+}	K^{+}	SO_4^{--}	Cl^{-}	H
Ca^{++}	----							
Mg^{++}	-.25	----						
Sr^{++}	.83	-.32	----					
Na^{+}	-.58	.91	-.66	----				
K^{+}	-.58	.91	-.66	1.00	----			
SO_4^{--}	.83	-.51	.96	-.78	-.77	----		
Cl^{-}	-.59	.89	-.68	.99	.99	-.78	----	
H	-.69	-.34	-.71	.07	.06	-.54	.11	----

n = 11

nous suggère ce qui suit :

- Les associations minérales sont (corrélations positives) : NaCl, KCl, $SrSO_4$, $CaSO_4$, $MgCl_2$.
- $CaSO_4$ et $SrSO_4$ sont dissous dans la zone noyée peu profonde (corrélations négatives avec H).
- $MgCl_2$, NaCl et KCl sont dissous, indépendamment des fluctuations piézométriques, soit dans la zone d'infiltration, soit dans la zone noyée profonde (pas de corrélation avec H).
- Suivant les conditions alimentaires et à moins qu'il ne s'agisse d'échanges ioniques, le contenu Ca^{++}, Sr^{++} et SO_4^{--} est dilué au profit des ions Mg^{++}, Na^{+}, K^{+} et Cl^{-} , ou inversement (corrélations négatives des premiers avec les seconds).

Les conditions géochimiques (PERSOZ, in loc. cit.) et géologiques (DE BOSSET, 1965) sont telles que $MgCl_2$, NaCl et KCl sont localisés soit dans la molasse, soit dans le Purbeckien. Le gîte de l'association anhydrite - célestine est plus énigmatique. Du point de vue géochimique la localisation est claire: il s'agit aussi du Purbeckien. Mais, à ce niveau là, l'aquifère est largement noyé et les fluctuations piézométriques, auxquelles nous attribuons le lessivage, se font nettement dans le Valanginien! Les solutions prélevées devraient donc être nourries par des venues d'eau remontantes. Il n'est pas non plus exclu qu'une partie du strontium soit relaxée dans les marnes hauteriviennes, c'est à dire en régime dénoyé. Le problème est loin d'être simple, dans la mesure où l'élément le plus largement représenté dans le support solide ne doit pas obligatoirement l'être dans les solutions d'altération. D'abord, en raison des différentes solubilités. Ensuite, parce que les bases pourraient d'autant mieux être éliminées que leurs teneurs dans les roches sont plus faibles (TARDY, 1966). 1)

En définitive, il paraît important d'avoir reconnu, sur la matrice aqueuse de ces prélèvements en forages, des associations qui sont la marque exacte des zones évaporitiques définies par BRAITSCH (1962), soit des gîtes NaCl - KCl - $MgCl_2$ - H_2O et $CaSO_4$ - $MgSO_4$ - $SrSO_4$ et leurs interpénétrations. En aucun cas, on ne peut cependant envisager de traiter le problème des équilibres sur la base théorique d'un modèle océanographique : la charge dissoute est beaucoup trop faible face aux larges solubilités de ces sels et le tamponnement bicarbonaté calcique affecte le tout. C'est ainsi que pour les moins solubles d'entre eux, la célestine et l'anhydrite, et sur la base de produits de solubilité ayant les valeurs suivantes :

$PS_{SrSO_4} = 3{,}81.10^{-7}$ (17,4° C) , $PS_{CaSO_4} = 1{,}95.10^{-4}$ (10° C)
ou $2{,}77.10^{-7}$ (2,9° C)

(Handbook of Chemistry and Physics, 1967-68, p : B-284 et SCHOELLER, 1962, p : 266),

les indices de saturation (produit des activités confronté au PS) sont de 10 % au maximum pour le premier et de 0,1 % environ pour le second. Ces valeurs sont calculées sur les matrices FOBREV et FOVERR.

Analogies analytiques et diverses

C3 et TAC sont, bien sûr, parfaitement corrélés, sauf lorsque la

1) Il s'agit ici d'une hypothèse concernant les granites.

teneur en sulfates est importante . De même pour C3 et Ca^{++}, lorsque le substratum est essentiellement calcaire. La matrice partielle (SEYON) :

	pH	Ca^{++}	Mg^{++}
pH	----		
Ca^{++}	.64	----	
Mg^{++}	-.63	-.54	----

n = 55

n'est pas le reflet d'une réalité géochimique. Elle illustre le problème de conservation des alcalino-terreux, déjà évoqué au chapitre 2, sous-chapitre 1.2. Le pH est pris au prélèvement, Ca^{++} et Mg^{++} après plusieurs mois de stockage. On constate que le contenu magnésien reste stable et conforme au pH initial ($r < 0$). En revanche, Ca^{++} précipite d'autant plus facilement que le pH était bas et P CO_2 élevé au départ.

D'autre part, il n'est guère étonnant que T, O_2 et H puissent être associés (FORAG 5) : de haut en bas, la température augmente, conformément au gradient géothermique; cette élévation de T diminue la quantité d'oxygène dissous, à saturation. D'autres explications sont envisageables.

Entre les quatre schémas-type proposés comme base de discussion au présent chapitre, toutes solutions mixtes sont possibles, qui induisent des corrélations indirectes ou purement fortuites.

Corrélations à l'exutoire

Le comportement aux exutoires est la superposition de tous les effets évoqués ci-dessus.A l'exception de la covariation pH - P CO_2, les variables du système CaO - CO_2 - H_2O n'ont pas de relations statistiques entre elles, sauf en ce qui concerne AREUSE.
Pour le reste, l'évolution individuelle des éléments à la dilution et leur réponse aux sollicitations saisonnières induisent des corrélations qui n'ont souvent rien de physico-chimique et ne disent pas grand-chose des associations minérales dissoutes. Tout au plus, des associations géochimiques bien établies en un certain point du volume solide restent-elles valables jusqu'à l'exutoire. Ainsi, pour AREUSE, Mg^{++}, Sr^{++} et SO_4^{--} demeurent remarquablement covariants. Observons, en passant, les bonnes corrélations (souvent négatives) du ion NO_3^- vis à vis des autres éléments de la

matrice. Ce fait traduit un comportement à la dilution bien singularisé, probablement lié à l'extrême solubilité des nitrates. A leur localisation prépondérante au niveau de la biosphère aussi.

2. NIVEAUX ET MODES DE DISSOLUTION

2.1. Niveau de dissolution maximum

Aucun auteur ne conteste désormais la primauté de la dissolution superficielle sur toute autre. En fait, cette dissolution devrait suivre une évolution amenant logarithmiquement le bicarbonate de calcium à saturation, en même temps que le CO_2 serait consommé dans le sens inverse, conformément aux lois de la cinétique (ROQUES, 1964, p : 373). Les études portent plutôt sur les différences qui peuvent être faites en fonction du climat, des configurations locales, de la nature et de l'importance de la couverture (sol et végétation). BOEGLI (1971) admet, en particulier, que la corrosion est surtout localisée en surface (89 %) dans les karsts boisés, mais déplacée en profondeur (80 %) dans les karsts nus. Cependant, ces résultats ainsi que ceux de AUBERT (1967 et 1969), MUXART et STCHOUZKOY (nombreuses publications, en particulier 1965 à 1968, 1969, 1971), JENNINGS (1971), MIOTKE (1971 b), etc... ne relatent que le contenu bicarbonaté calcique, éventuellement magnésien des eaux d'infiltration.

Les résultats exprimés au chapitre 3 démontrent qu'il n'est guère possible d'interpoler sans autres de la surface à l'exutoire. Par exemple, dans le cas du bassin supérieur de l'Areuse, nous savons désormais (voir démonstrations plus loin) que le contenu magnésien final dépend, avant tout, du niveau de la nappe, alors que la charge Ca^{++} est déterminée par la productivité de CO_2 dans les sols. En d'autres termes, si nous comparons les teneurs en Mg^{++} de la série BRANDT avec celles de la série AREUSE, nous serions tenté de constater qu'environ 50 % de cet élément est extrait dans la zone superficielle et le reste, de façon homogène, dans la nappe profonde. Cela est vrai en moyenne. Localement, nous constatons cependant que Mg^{++} peut atteindre des concentrations plus de deux fois supérieures à sa valeur finale. La connaissance de l'écoulement souterrain et de la structure géologique est donc primordiale. Si les étages géologiques traversés étaient essentiellement calcaires, nous pourrions affirmer que l'essentiel est dit, concernant la dissolution, après quelques mètres d'infiltration déjà.

La Fig. 23 permet de fixer l'origine des principaux éléments présents à l'exutoire. Trois zones ont été définies :

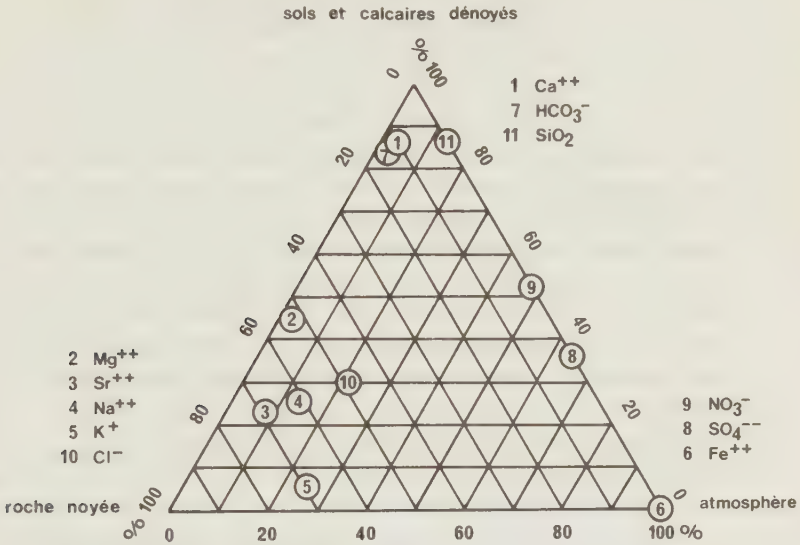


Figure 23. Provenance des principaux ions présents à l'exutoire (bassin supérieur de l'Areuse)

1. l'atmosphère, représenté par les moyennes pluviométriques les plus élevées (série PLUVIO, à l'exception de PLUCDF : Tableau 15 a),
2. les sols et calcaires immédiatement sous-jacents, représentés par la série BRANDT, avec l'hypothèse que près de 90 % de la surface du bassin se comporte identiquement; constatant que, de 8 à 45 m de profondeur, le chimisme ne change guère, il est légitime d'estimer que cette zone peut être étendue jusqu'au niveau piézométrique; les valeurs BRAND 1 ont été choisies, parce que l'alimentation de ce point d'eau est la plus diffuse et la moins localisée.
3. la roche noyée, constituée en grande partie par des calcaires faiblement dolomitisés, localement par des calcaires dolomitiques et des évaporites; les valeurs des forages, à quel niveau que ce soit, ne peuvent être utilisées, car elles sont souvent supérieures à celles de l'exutoire.

Les trois coordonnées du diagramme ont été obtenues comme suit :

$$\% \text{ atmosphère} = \frac{\text{PLUVIO}}{\text{AREUSE}} \cdot 100$$

$$\% \text{ sols et calcaires dénoyés} = \frac{\text{BRAND 1 - PLUVIO}}{\text{AREUSE}} \cdot 100$$

$$\% \text{ roche noyée} = \frac{\text{AREUSE - BRAND 1 - PLUVIO}}{\text{AREUSE}} \cdot 100$$

Remarque : dès que le bilan est bouclé à 100 %, les niveaux inférieurs sont pris comme égal à zéro.

Fe^{++} surtout, SO_4^{--} et NO_3^- dans une moindre mesure sont importés. Cela ne signifie pas que ces éléments ne soient nullement extraits en quelque lieu de la transgression souterraine. Une accumulation peut s'effectuer dès le contact avec les sols, le contenu étant simplement "relayé" en quelque autre niveau. La provenance du fer atmosphérique reste pour nous surprise et mystère! Mais cette équivoque ne prête pas à conséquence dans l'interprétation du cheminement souterrain, dans la mesure où les valeurs sont cohérentes à la base des sols déjà.

Ca^{++}, HCO_3^- et SiO_2, principaux protagonistes des systèmes thermodynamiques qui régissent l'altération et le modelé karstique, sont essentiellement extraits de la surface. Il ne sera guère étonnant de trouver, à l'émergence, une relation très nette entre la température atmosphérique et l'action résultant de ses corollaires biologiques (chapitre 5, sous-chapitre 2.1.). Ici encore, des "relais" ultérieurs seront possibles, par le jeu de précipitations et dissolutions successives, sans exclure les possibilités d'adsorption ou d'échanges ioniques.

Mg^{++}, Sr^{++}, Na^+, K^+ et Cl^- doivent, quant à eux, provenir, pour une bonne part, de l'aquifère noyé. En consultant les moyennes DYNPRO (Tableau 25), nous pouvons même localiser plus précisément l'origine principale de ces éléments : il s'agit du contact Crétacé - Jurassique, baigné par une surface restreinte de la nappe. Cela est particulièrement net pour Sr^{++} et Mg^{++}, dont nous avons vu qu'ils étaient parfaitement corrélés avec le niveau piézométrique.

La charge dissoute totale étant très largement assumée par $Ca(HCO_3)_2$, la prédominance de la dissolution superficielle est évidente. Dans une certaine mesure seulement, il est possible de référer ces observations à celles d'autres auteurs. Tous les cas sont certainement probables, en fonction des nombreux facteurs locaux à considérer. Ainsi, JANDA (1971) montre que l'intensité de l'ablation karstique peut être surestimée de 1,4 à 2,4 fois lorsque l'on ne

tient pas compte des apports extérieurs. En pays cristallin, jusqu'à 55 % des solides dissous consisteraient en bicarbonates, sulfates, chlorures et nitrates dérivés essentiellement de l'atmosphère ou de ses interactions avec la biosphère. S'agissant d'une nappe calcaire de Pennsylvanie, JACOBSON et LANGMUIR (1970 et 1971) sont d'avis que les parts de Cl^- et NO_3^- immédiatement issues d'infiltrations contaminées par le sel à dégeler et les engrais sont considérables. Pour sa part, HERRIOT (1967) montre que, de sa perte à sa résurgence, une rivière karstique n'accroît que très peu sa charge en cations. Nous admettons évidemment, avec cet auteur, que des variations importantes dans la composition chimique des eaux profondes ne se produisent qu'en fonction de la nature lithologique des terrains traversés.

2.2. Dissolution aux abords des grandes excavations karstiques

Sur la base des résultats précédents, la dissolution profonde paraît presque négligeable (environ 5 % du total, selon AUBERT, 1967, p : 373) et l'existence de grands vides à composante surtout verticale demeurerait une énigme. Pourtant, les cavités profondes existent et se développent, même sous couverture ... selon un processus de corrosion pour lequel (et sur ce point nous nous trouvons quelque peu en désaccord avec AUBERT, loc. cit.) il n'est pas nécessaire de faire appel à "l'échelle des durées géologiques". A notre idée, dès lors que des accidents tectoniques facilitent, en quelque lieu, l'ébauche de vides karstiques, l'aggrandissement de l'excavation ira rapidement et jusqu'à une profondeur qui ne dépend que des données pétrographiques et hydrogéologiques. Nous y voyons principalement les deux raisons suivantes :

1. la vitesse d'infiltration, accrue à l'orifice, tend à retarder la saturation des eaux en bicarbonates
2. les vides karstiques sont immanquablement parcourus par des circulations d'air à gradient thermique suffisant pour provoquer d'importantes condensations.

2.2.1. Dissolution par condensation

A notre connaissance, on n'a guère insisté, jusqu'ici, sur la part primordiale que l'eau de condensation prend à la corrosion en milieu très aéré. Le problème de la corrosion "climatique" a pourtant été évoqué par ERASO (1969), sur la base des modèles de circulation d'air en caverne, tels qu'ils sont posés par TROMBE

(1952) et précisés par ANDRIEUX (1969, 70, 71) ainsi que par les travaux de la "Commissione Grotte Eugenio Boegan" (POLLI, TOMMASINI et al., nombreuses publications dès 1953). En fait, et quel que soit le sens des écoulements d'air en fonction des températures extérieures et de la disposition des orifices, la condensation est très importante dans les parties les plus froides des cavités. ANDRIEUX (1970) relève, en juillet, à la grotte de Ste - Catherine (Ariège), jusqu'à 0,413 l d'eau condensée par m^2 de paroi.[1] GINET (1970) observe, dans la grotte de Hautecour (Ain), des cycles annuels de condensation, marqués par un maximum hivernal. L'eau condensée ne provient pas, à ce moment de l'année, de l'atmosphère libre, mais de solutions évaporées dans les parties basses de la cavité.

Le stock en CO_2 de l'air des cavernes est tout aussi suffisant pour donner un nouveau caractère d'agressivité à la solution percolante ainsi diluée. EK, DELCOUR et WEISSEN (1968), EK et al. (1969), d'autres auteurs encore, montrent que, dans la plupart des cas, la concentration en CO_2 de l'air des grottes est plus importante que dans l'atmosphère libre (jusqu'à 19 fois plus élevée). Les analyses des séries MONTAI, PETITP et SIEBGO (Fig. 24 a) et b) sont très explicites.

Les coupes schématiques de la Fig. 24 b) ont été reprises des travaux suivants :

gouffre de Montaigu : PETREQUIN (1965)
gouffre du Petit Pré : AUDETAT (1961) et LE GUERN (1969)
complexe P.26, P.51 et P.52 (Sieben Hengste) : MISEREZ (non publié), sur la base des explorations du Club Jurassien, du Spéléo-Club des Montagnes neuchâteloises et de diverses sections SSS et du Centre Routier Spéléo de Belgique.

Dans les trois gouffres profonds étudiés , la tendance générale des eaux d'infiltration est à la diminution des concentrations en cations, jusqu'aux 100 à 200 premiers mètres. Il s'agit d'une phase où la dilution par condensation l'emporte sur l'enrichissement des solutions dissolvantes. Plus bas, ces solutions sont "rechargées" par une intense dissolution, prenant le pas sur la dilution. Si la diminution initiale des teneurs n'intervenait que pour Ca^{++} (et pas pour Mg^{++}, par exemple), la précipitation de $CaCO_3$ pourrait en être la cause, conformément aux observations de HOLLAND, KIRSIPU, HUEBNER et OXBURGH (1964). Or, ce n'est

1) Il s'agit d'une valeur instantanée.

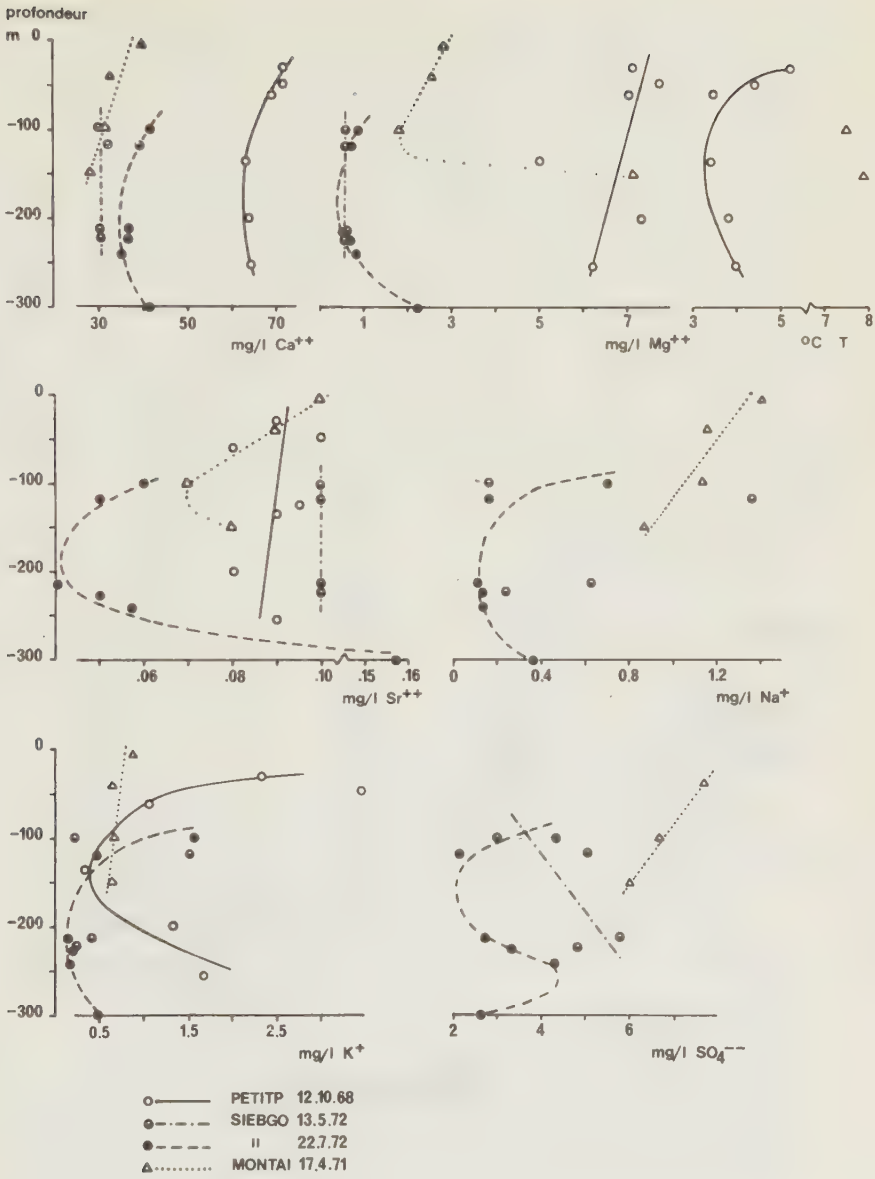


Figure 24 a). Evolution verticale de l'eau d'infiltration aux abords des grands vides karstiques

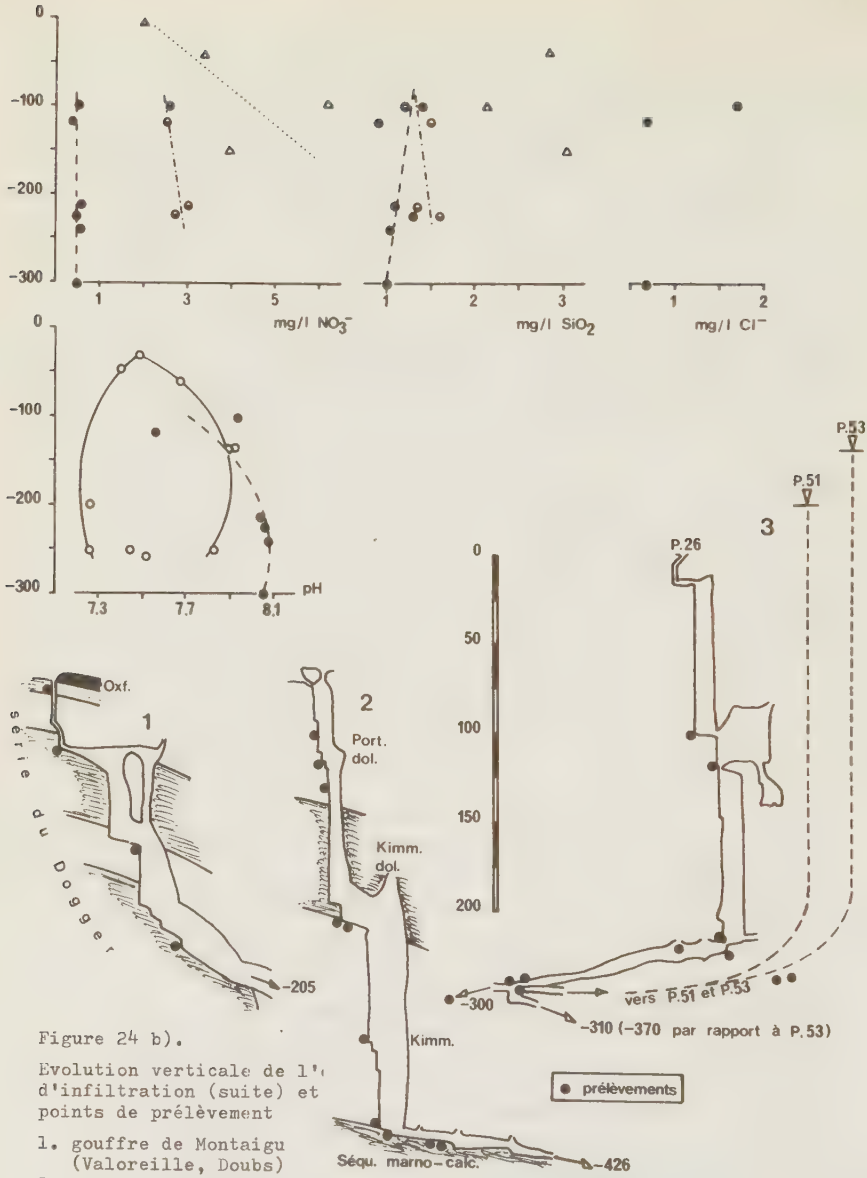


Figure 24 b).

Evolution verticale de l'
d'infiltration (suite) et
points de prélèvement

1. gouffre de Montaigu (Valoreille, Doubs)
2. gouffre du Petit Pré (Bière, VD)
3. réseau Sieben Hengste (Eriz, BE)

(voir sources dans texte)

pas le cas; de plus, aucune des cavités en question n'est vraiment concretionnée, jusqu'à plus de 250 m de profondeur. A partir de ce niveau, et en fonction de l'indice de saturation tel qu'il se présente au vu des divers pH observés, d'importantes incrustations sont visibles par endroits, en particulier dans le réseau des Sieben Hengste. Le phénomène n'est pas isolé, car les trois cavités ont des situations géologiques et géographiques très diverses.

A plusieurs niveaux, les valeurs représentent une moyenne de nombreuses venues d'eau dont le contenu chimique est, tout au plus et localement, influencé par la nature lithologique des formations et par l'écoulement souterrain.

Le comportement des anions est différent selon les cas. SO_4^{--} et NO_3^- peuvent augmenter ou diminuer en profondeur, suivant que l'activité biologique tend à favoriser les états d'oxydation inférieurs ou supérieurs de S et N. Il s'agit d'une hypothèse.

Dans l'ensemble, l'évolution des diverses concentrations devrait refléter la solubilité et la nature des stocks solides à différents étages, ces deux facteurs accélérant ou ralentissant la durée du temps nécessaire pour voir la concentration supplanter la dilution. Le problème se pose en termes cinétiques.

L'observation de terrain met partout en lumière les traces de cette corrosion par condensation. En particulier, les parois des puits sont très corrodées là où la condensation est évidemment importante . Cette condensation est visiblement localisée aux zones les plus froides de la cavité. L'évolution de la température de l'eau (3me schéma, Fig.24 a) est cohérente:l'abaissement momentané des valeurs est à mettre sur le compte d'un apport important d'eau de condensation froide, en même temps que sur les échanges thermiques eau - atmosphère. Ces deux phénomènes sont d'ailleurs liés.

La corrosion par condensation a évidemment son corollaire : la précipitation par "défaut" de condensation. Ces deux phénomènes, liés à la température et influençant le modelé souterrain, ne sont-ils pas susceptibles d'agir conjointement avec les processus d'échange du gaz carbonique à l'interface eau - atmosphère? Et, par rapport à la température, les premiers ne vont-ils pas dans le même sens que les seconds? Le débat reste ouvert.

En tout état de cause, il faut bien constater que les vides les plus importants de nombreux réseaux karstiques (Sieben Hengste, par exemple) sont systématiquement localisés non pas près de la surface, mais profondément dans la zone dénoyée. Des considérations d'ordre tectonique ou lithologique, l'évocation d'effondrements clastiques au plus près de la surface, les diverses phases jalonnant l'"enfouissement" progressif des eaux, etc... n'expliquent pas, à satisfaction, cette spéléogenèse-là.

2.3. Influence des modifications durables du climat

Au cours des différentes phases climatiques, du Paléolithique à nos jours, le niveau de dissolution maximum s'est vraisemblablement déplacé, tour à tour vers le haut ou vers le bas. A notre avis, l'importance et la nature de la couverture végétale trace, plus que tout autre facteur, cette histoire. La température n'agit pas en tant que facteur réglant les équilibres thermodynamiques, mais en tant que facteur réglant l'activité biologique. En d'autres termes, si les eaux froides dissolvent mieux l'anhydride carbonique que les eaux chaudes (Loi de HENRY), encore faut-il que le stock d'anhydride soit suffisant en période froide de longue ou courte durée. Ainsi, les eaux de fonte des glaciers ou de la neige, pourtant froides, sont pauvres en CO_2 (EK, 1964, 1966; COGLEY et MC CANN, 1971). Pour BOEGLI (1970, p : 87), les principales phases de creusement du Hölloch (Muotatal, Schwytz) sont antéglaciaires, interglaciaires et, naturellement, postglaciaires. L'enfouissement du réseau est attribué à l'abaissement du niveau de base. Pour CORBEL (1968, p : 471), l'érosion interglaciaire serait surtout effective dès la fonte des glaciers, qui libéreraient de grandes quantités d'eaux froides, agressives. En raison du déficit de CO_2, cette phase est, à notre avis, essentiellement mécanique et s'effecue à tous niveaux. Ce n'est que plus tard - dans la phase la plus chaude de l'interglaciaire - que l'érosion chimique devrait prendre le dessus, d'abord en profondeur tant que le sol est peu développé, puis s'approchant petit à petit de la surface avec l'accumulation de ceux-ci.

L'étude des remplissages en grotte paraît actuellement un des moyens les plus sûrs pour dater les phases de dissolution intense au niveau

de la surface. A ce sujet, les travaux de DUPLESSIS (1967), se rapportant à des déterminations isotopiques, sont importants et méritent d'être signalés. A la périphérie de notre région, les datations des concrétions du gouffre des Granges-Mathieu (Chenecey, Doubs) sont rapportées par AUCANT et PETREQUIN (1972). Elles permettent à ces auteurs de préciser que les deux grandes périodes de croissance des concrétions correspondent vraisemblablement au début des phases climatiques atlantiques et subatlantiques, où le degré d'humidité a augmenté de manière rapide. Mais - il s'agit là d'une anecdote remarquable - la croissance s'est plus particulièrement accentuée dès 1150 après J.C., date à partir de laquelle l'intense couverture forestière a commencé à être défrichée, au profit de la mise en culture du plateau. La phase de concrétionnement ne débutant qu'après la glaciation würmienne, on peut penser que la dissolution profonde s'est aussi produite aux interglaciaires et antérieurement. Cependant, les auteurs précités n'excluent pas, au vu des remplissages clastiques et de l'équilibre des voûtes, un creusement mécanique dû à la gélifraction, jusqu'à 60 m de profondeur. Cette action aurait pu s'effectuer lors des phases de gel et dégel de la zone inférieure du permafrost, sous climat périglaciaire.

Chapitre 5

VARIATIONS DANS LE TEMPS

1. VARIATIONS A L'ECHELLE JOURNALIERE

A défaut de mesures en continu, on ne saurait trop insister sur l'intérêt que représentent des observations resserrées au voisinage d'épisodes exceptionnels. En particulier, les variations rapides de débit se répercutent amplement sur le caractère physico-chimique des eaux, à tous les niveaux du karst.

1.1. Crue et décrue

Deux épisodes complets crue - décrue ont été suivis, dans des conditions et circonstances fort diverses. L'évolution des paramètres est représentée aux Fig. 25 et 26.

En 25, la série SIEBRU : crue exceptionnelle du 21.7.72; il s'agit de deux ruisseaux provenant de la couverture gréseuse, au sud du massif des Sieben Hengste. L'aire alimentaire est recouverte de marais et d'étangs. Le ruisseau A est essentiellement aérien, jusqu'au lieu de prélèvement, au contraire du ruisseau B qui présente un trajet temporairement souterrain, sous éboulis probablement. En aval de l'endroit de prélèvement, les deux cours d'eau confluent vers une perte, au contact grès - calcaire, pour rallier, à -300 m, le complexe souterrain P.26, P.51, P.53.

En 26, la série TORREN, déjà partiellement décrite (MISEREZ, 1970 a) : crue printanière du 15.3.69; le Torrent est un émissaire temporaire de la Serrière, mais sa situation est fort en retrait par rapport à l'exutoire permanent. Sur le graphique, outre une analyse SERJER, figurent également les résultats d'un prélèvement ponctuel sur un ruisseau superficiel détourné artificiellement dans le gouffre de Pertuis (Chézard, NE). Une coloration a mis en évidence les relations Pertuis - Torrent et Pertuis - Serrière (MATHEY et SIMEONI, 1972).

Ces résultats démontrent que la crue n'agit pas simplement comme facteur de dilution, même pour les eaux superficielles. A ce sujet, et bien que nous n'ayons pas mesuré les valeurs du débit, nous sommes partiellement d'accord avec MEYBECK (1970, p : 32) lorsqu'il constate que la corrélation concentration - débit n'est pas, le plus souvent , meilleure en crue que dans les cas généraux.

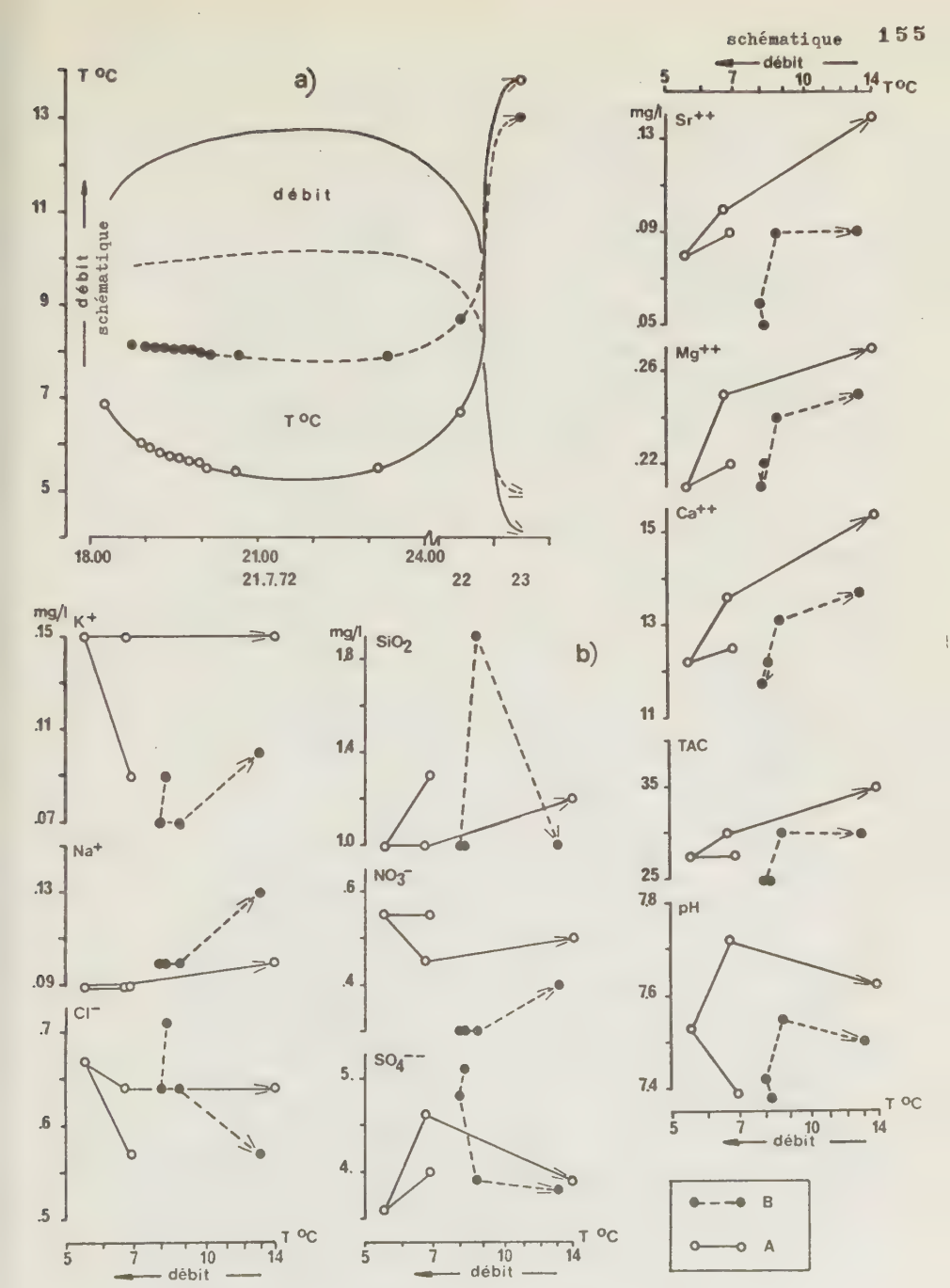


Figure 25. Evolution d'une crue - décrue superficielle
(deux ruisseaux sur grès : SIEBRU)

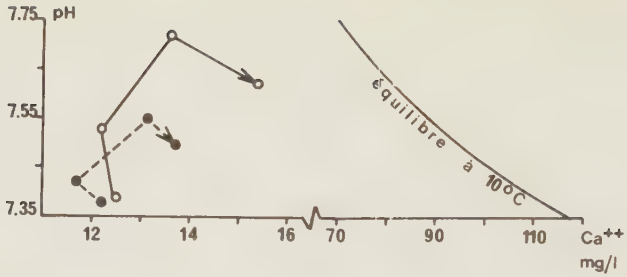


Figure 25 c) (suite). Evolution de l'équilibre des carbonates lors d'une crue - décrue superficielle (deux ruisseaux sur grès : SIEBRU)

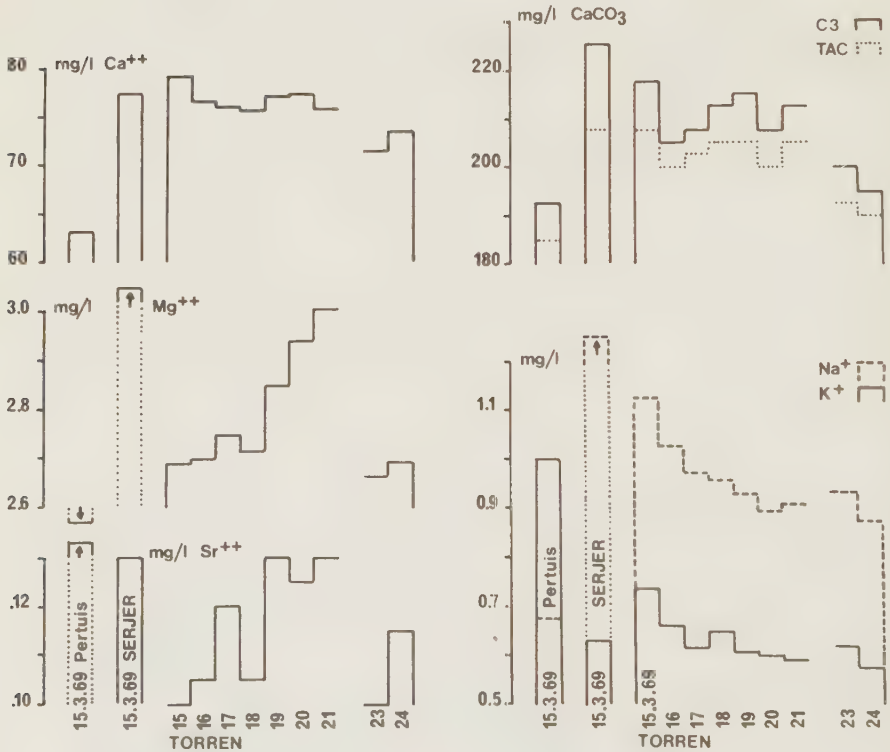


Figure 26. Analyses journalières d'une émergence temporaire lors d'une crue -décrue complète (source du Torrent, NE)

En fait, le comportement des ions et autres paramètres tend à révéler les associations géochimiques du support et la cohérence des données physico-chimiques. Ce fait mérite discussion.

1.1.1. Eaux superficielles (SIEBRU)

L'exemple que nous avons choisi concerne évidemment une configuration locale bien précise. Du point de vue météorologique, l'épisode étudié représente le cas très fréquent d'une averse d'été, très intense en montagne. L'épisode pluvieux a duré trois heures et les observations furent effectuées dès l'arrêt des précipitations, le 21.7.72, à 18.00. Jusqu'au 23.7.72, aucune précipitation nouvelle n'a été enregistrée. L'évolution des températures (Fig. 25 a) caractérise une dilution intense des eaux stockées sur les grès, par des précipitations plus froides, suivie du phénomène inverse en décrue. Au vu de nos observations qualitatives, la température devrait être fonction inverse du débit, tel que schématisé. L'allure insolite de la décrue provient d'un rétrécissement d'échelle. Nous regrettons de ne pas avoir saisi l'amorce de la crue. De notre point d'observation, la crue de B est apparue retardée et amortie par rapport à A, ce qui démontre l'influence du court parcours souterrain de B. L'évolution des paramètres (4 analyses sur chaque ruisseau) est représentée à la Fig. 25 b). La température figure en abcisse et on peut considérer que ces schémas constituent une bonne image de la relation concentration - débit. Nous en tirons les conclusions suivantes :

- La similitude des figures A et B est remarquable pour l'ensemble des éléments liés à la phase carbonatée. En raison de son trajet souterrain sous matériel grossier, B évolue en retrait par rapport à A.
- Les alcalino-terreux et HCO_3^- dépendent d'une superposition des effets de dilution et du réajustement de l'équilibre des carbonates. Ce fait est montré en 25 c) : tout en restant très nettement en-dessous de la saturation, l'évolution se fait vers une perte d'agressivité des eaux, avec réajustement final, parallèlement aux courbes d'équilibre de TILLMANS (in TROMBE, 1952). Sauf dans la phase terminale (réajustement), le pH suit le comportement de la matrice organique. En effet, les substances humiques (non figurées) décroissent régulièrement au cours de l'épisode complet, comme si le stock organique soluble avait

été évacué dès la première vague de la crue.

- Le comportement du sodium semble indiquer que l'apport atmosphérique est au moins suffisant pour compenser la dilution des solutions d'imbibition des sols. Celui de K^+, très différent dans A et B, pourrait s'expliquer de deux façons : d'une part en se rappelant que cet élément est plus spécialement lié aux insolubles les plus fins, donc transportables (chapitre 3, sous-chapitre 1.1.), d'autre part parce que son défaut de mobilité par rapport au sodium pourrait être accentué dès qu'un secteur souterrain est touché. Ces deux explications font apparaître le rôle important du sol lorsqu'il est traversé de part en part et agit soit comme filtre, soit comme adsorbeur d'ion.
- Le comportement des anions est fort divers. En tout état de cause, on ne peut invoquer le seul facteur dilution. Bien au contraire; il suffit de constater la décroissance de Cl^- et SO_4^{--}, dans B, durant tout l'épisode. Cette décroissance, jusqu'à stabilisation du débit minimum, est probablement due à un lessivage initial intense. Ensuite, l'augmentation du temps de passage dans les sols semble se traduire par une diminution graduelle de ces éléments dans la solution.

Ces quelques observations nous engageraient à resserrer désormais l'échantillonnage aux abords de phénomènes hydrologiques aussi bien définis. Remarquons, pour terminer, que ces eaux superficielles sont très peu minéralisées, en quelque circonstance que ce soit. Ayant un caractère agressif, elles défonceront les bancs calcaires, dès leur contact avec ces derniers, et créeront d'importants vides souterrains. Dans de nombreuses régions, la couverture gréseuse est garante d'une intense karstification à réseaux de conduits vers l'aval. Nous ne citerons que l'exemple de la Lhomme, en Belgique (DELBROUCK, 1969 et 1971). Ailleurs, un simple plaquage imperméable pourra avoir les mêmes effets, à condition que le sol ait une composition à prédominance organique et peu de calcaire.

1.1.2. Emergence temporaire (TORREN)

Les histogrammes de la Fig. 26 rassemblent les prélèvements journaliers effectués durant les dix jours de fonctionnement de l'émissaire temporaire. Signalons que ce genre d'évènement se produit une fois par année en moyenne, mais rarement de façon aussi durable. Le débit peut dépasser 2 m^3/s (MATHEY et SIMEONI, 1972).

La corrélation de Na^+ et K^+ est remarquable, en même temps que la décroissance générale de ces deux éléments. La position encadrante de Pertuis et SERJER, concernant K^+, laisse à penser que cet alcalin est, essentiellement en début de crue, intensément entraîné par les eaux superficielles sur le pourtour du bassin. Au contraire, Na^+, encadré de façon inverse par Pertuis et SERJER, devrait être solubilisé, au début de l'épisode surtout, dans la partie souterraine du trajet.

Le comportement de Sr^{++} est calqué sur Mg^{++}, avec accroissement continuel au cours de la décrue. L'abaissement brutal des teneurs, peu avant que le Torrent ne cesse d'émettre, pourrait signifier que l'alimentation finale est subitement assumée par un niveau plus profond ou plus superficiel de l'aquifère karstique. MATHEY et al. (loc. cit.) relèvent effectivement que les fluctuations de la surface piézométrique de la nappe du Malm à l'aplomb de la source, compte tenu de l'artésianisme de l'aquifère en période de crue, dépassent 180 m. Au contraire de Sr^{++}, Mg^{++} n'atteint jamais les valeurs enregistrées à la Serrière. Cette remarque confirme notre opinion, à savoir que le magnésium déchargé de l'exutoire pérenne provient surtout de la partie basse de l'aquifère.

La constance de Ca^{++}, légèrement décroissant en fin d'épisode pourtant, est remarquable. Nous verrons ci-dessous (sous-chap. 2) que, dans le cas général d'une émergence, la variation sur Ca^{++} est la superposition de variations à l'échelle annuelle sous l'action de l'activité biologique dans les sols et de variations à l'échelle de la crue - décrue. Vu la courte durée de l'épisode, la variation ne peut se faire ici qu'en relation avec le débit. Or la mise en activité d'un trop-plein correspond à un entervalle de débit précis et peu étendu à l'émergence pérenne, correspondant lui-même à de faibles écarts sur Ca^{++}.

Les duretés sont la superposition du comportement de Ca^{++} et Mg^{++}.

2. VARIATIONS A L'ECHELLE ANNUELLE

Les analyses hebdomadaires de AREUSE, NOIRAI, SERJER et SEYON, reportées sur un cycle annuel (résultats non figurés, ici, dans leur totalité), démontrent d'emblée que les variations à l'exutoire découlent de la superposition de plusieurs phénomènes qui agissent, plus ou moins sélectivement, sur un ou plusieurs paramètres groupés. Même constatation si l'on consulte simplement les valeurs 2 V % du Tableau 10. C'est ainsi que la variation annuelle sur Ca^{++} est bien différente de celle sur Na^+, K^+, Sr^{++}, etc... Ce même tableau indique aussi que les lois que nous allons tenter de mettre en évidence devraient être remarquablement identiques pour le bassin supérieur de l'Areuse et le bassin de

la Noiraigue.

Nombreux sont les auteurs qui ont reconnu une relation quelconque entre débit et concentration. Pour ne citer que trois travaux récents : MEYBECK (1970); MILLER, TROXELL et LEOPOLD (1971); COGLEY et MC CANN (1971). Pour que cette relation ait un sens physique, en rapport avec les lois de l'écoulement, on ne saurait trop conseiller d'essayer des régressions simples, par exemple logarithmiques. C'est pourquoi nous ne souscrivons pas à une régression polynomiale de degré n élevé, telle qu'elle est utilisée par MATHEY et SIMEONI (1971b) sur la base de nos analyses AREUSE. Il est évident qu'on finira toujours par trouver un coefficient de corrélation voisin de 1, à condition d'élever n infiniment! Quel est alors le sens physique d'une telle relation?

S'agissant d'eaux karstiques, les relations $[HCO_3^-]$, resp. $[Ca^{++}] = f(\log Q)$ sont rarement définies avec un r acceptable. JENNINGS (1971) trouve pourtant une relation mg/l $CaCO_3 = A + B \log Q$, définie avec $r = -0{,}92$. Sur la base de ce qui suivra, de telles corrélations devraient être limitées à des karsts dont le climat se caractérise par d'importants écarts sur les précipitations et des écarts bien moindres sur les températures atmosphériques. En fait, aborder le problème de l'ablation karstique (pour le calcul des bilans, par exemple) sur la base d'une simple relation débit - concentration revient à nier le rôle primordial du CO_2, pour ne conserver de l'érosion qu'un aspect mécanique, voire un aspect chimique où seule la quantité d'éluat serait importante.

2.1. Rôle de la température atmosphérique

Les Fig. 27 et 28 mettent en parallèle débits journaliers, duretés totales et temporaires, résidus secs et températures de l'eau sur deux cycles annuels de la Doux (source de l'Areuse) et de la Noiraigue. Les teneurs en $CaCO_3$ ne peuvent évidemment être mises en corrélation simple et suffisante avec les débits journaliers, même si une certaine tendance concentration - log Q existe. Il suffit, pour s'en convaincre, de consulter la Fig. 29. Le débit du jour précédent (également figuré en 27 et 28) n'apporte pas d'amélioration. Le débit instantané n'est que rarement très différent du débit journalier et ne peut non plus être retenu. En revanche, la progression cyclique des teneurs en $CaCO_3$ est remarquable et peut être comparée à la température de l'eau, pour la Noiraigue de façon évidente, pour l'Areuse un peu moins. Cette constatation nous

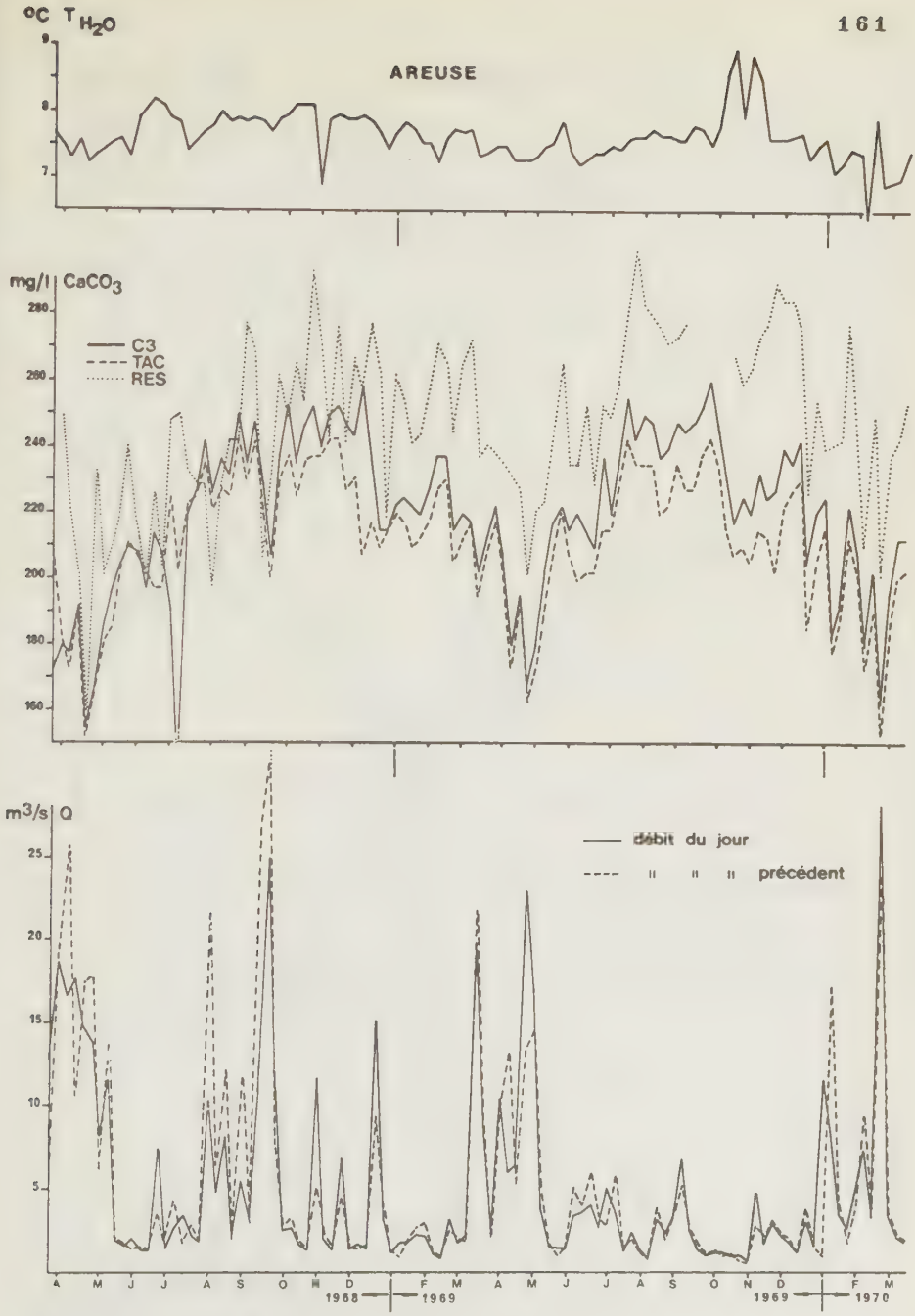


Figure 27. Evolution annuelle de la source de l'Areuse.
Prélèvements hebdomadaires

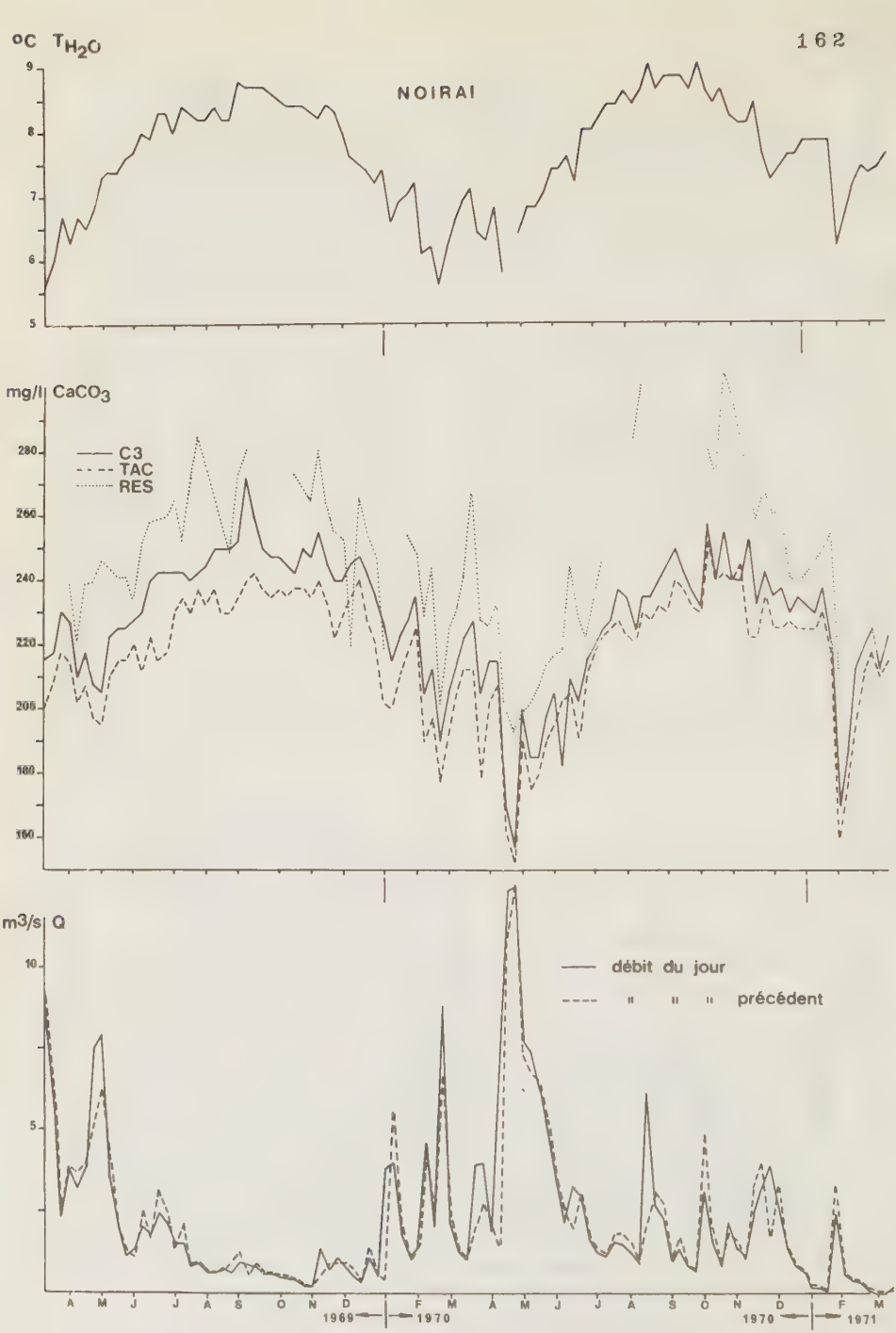


Figure 28. Evolution annuelle de la source de la Noiraigue.
Prélèvements hebdomadaires

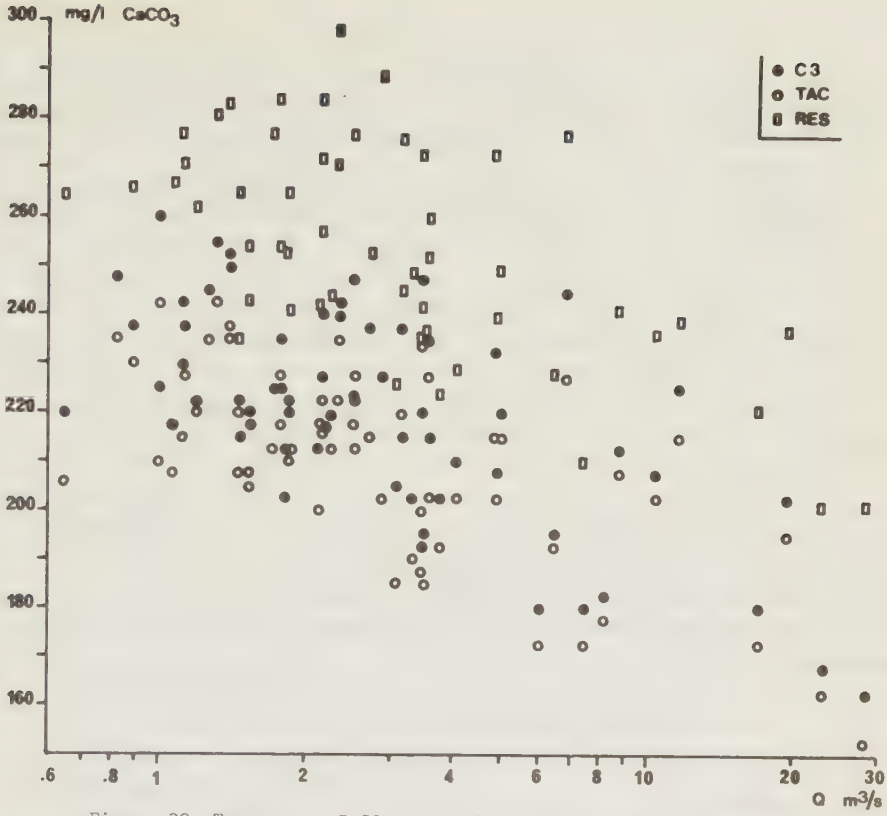


Figure 29. Teneurs en $CaCO_3$ comme fonction des débits journaliers moyens. Source de l'Areuse; années 1969 - 70

amène à considérer les valeurs mensuelles des mêmes cycles (Fig.30). Les coefficients de corrélation (régression linéaire) C3 - T_{H2O} sont alors (Tableau 36) :

Areuse	: 1968	r = 0,61	n = 9
	1969	r = 0,33	n = 12
Noiraigue	: 1969	r = 0,88	n = 10
	1970	r = 0,83	n = 12

Pour la relation TAC - T_{H2O} on a :

Areuse	: 1968	r = 0,58	n = 9
	1969	r = 0,25	n = 12
Noiraigue	: 1969	r = 0,86	n = 10
	1970	r = 0,90	n = 12

Tableau 36. Corrélations des moyennes mensuelles de C3, resp. TAC avec T_{H2O} pour l'Areuse et la Noiraigue

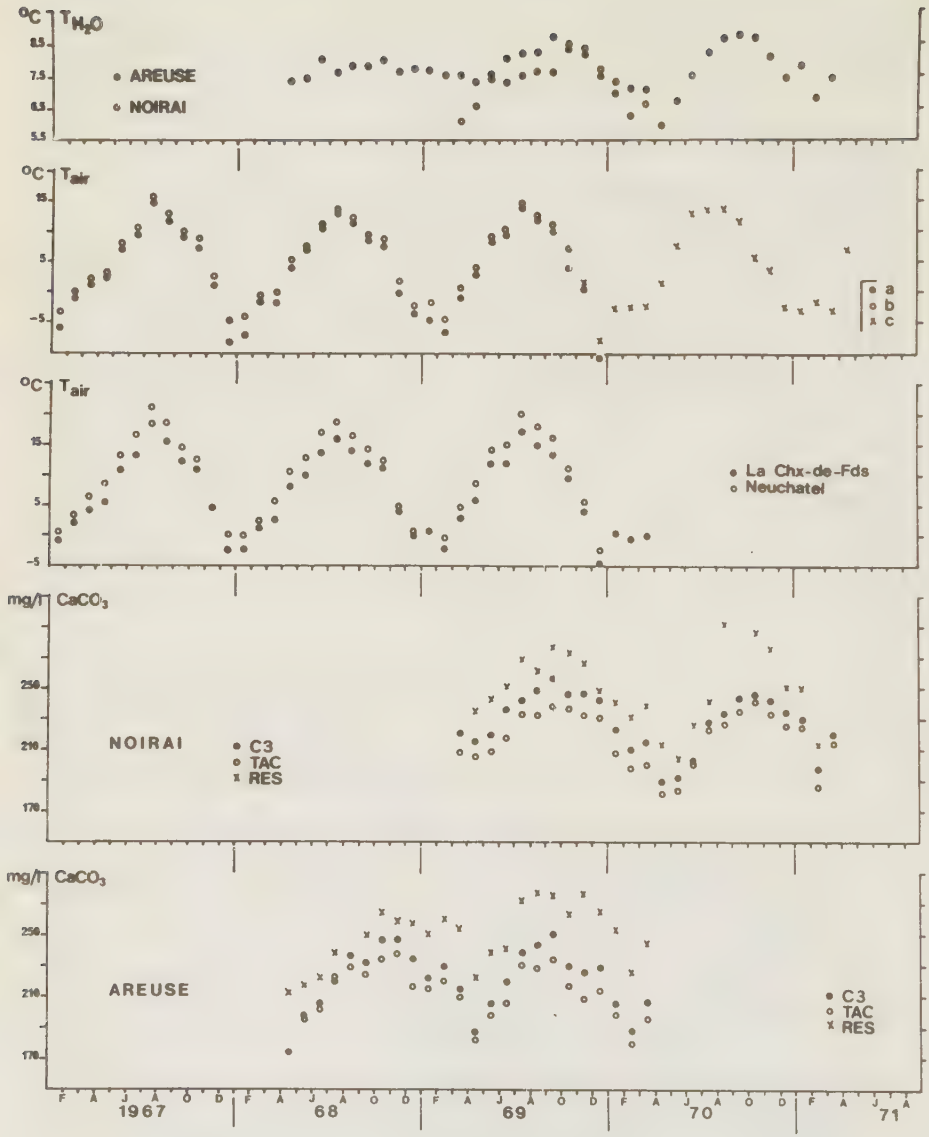


Figure 30. Evolution de quelques paramètres aux sources de l'Areuse et de la Noiraigue, comparée avec celle des températures atmosphériques de quelques stations. Moyennes mensuelles. a) La Brévine, b) Les Verrières + Le Gardot (moyenne), c) Les Ponts-de-Martel

En raison des faibles écarts de la température des eaux de l'Areuse (effet du tampon thermique), nous ne nous formalisons pas outre mesure des mauvaises corrélations de cet exutoire. Ce fait sera sans conséquences sur la suite de l'exposé.

La remarquable progression cyclique de $CaCO_3$, comme celle de T_{H2O} à la Noiraigue, semble modulée sur une fonction de type parabolique, éventuellement sinusoïdale asymétrique. Ce fait suggère immédiatement un parallélisme avec l'évolution d'un paramètre du cycle atmosphérique : la température de l'air. Ces températures (valeurs mensuelles) figurent également en 30, pour quelques stations situées sur les bassins ou immédiatement circumvoisines. Les valeurs sont fournies soit par l'Office Fédéral de l'Economie Hydraulique qui possède plusieurs stations dans la région étudiée (tirées des documents de TRIPET), soit par le Service Météorologique Fédéral.

Nous avons retenu la fonction parabolique pour caractériser l'ensemble de ces cycles, la tâche consistant à fixer, dans chaque cas, les dates où ils débutent et se terminent, celles enfin où ils trouvent leur maximum.

Caractéristiques du cycle de régression parabolique

L'ajustement des différentes paraboles devrait permettre d'évaluer le retard à l'exutoire par rapport à l'évolution des phases météorologiques. La méthode est la suivante :

1. Nous admettons, tout d'abord, que la parabole est symétrique et nous recherchons alors une fonction linéaire du type $y = f(x)$ où y est la valeur mensuelle d'un paramètre donné et x le numéro d'ordre du mois, élevé au carré : $x = n^2$. Il s'agit alors de fixer le maximum du cycle et ses limites à gauche et à droite, de telle sorte que la régression (linéaire) se fasse avec un r maximum. La méthode est simple : on choisit un mois donné comme centre probable du cycle (numéro d'ordre n = 0) et deux mois limites, de part et d'autre. L'opération est répétée en déplaçant ces normes, jusqu'à valeur la plus élevée de r. Cette opération est nécessaire uniquement si le début et la fin du cycle ne sont pas évidents. Nous l'avons appliquée à C3, TAC, Résidu sec et T_{H2O}. Pour la Noiraigue, par exemple, le cycle 1969 - 1970 des duretés totales est "normé" de la manière suivante (Tableau 37) :

centre du cycle	limite gauche	limite droite	r
septembre 69 : n = 0	mars 69 : n = - 6	mars 70 : n = + 6	- 0,89
octobre 69 : n = 0	avril 69 : n = - 6	avril 70 : n = + 6	- 0,88
septembre 69 : n = 0	avril 69 : n = - 5	avril 70 : n = + 7	- 0,96

Tableau 37. Valeurs des coefficients r pour une régression linéaire du type : mg/l $CaCO_3$ = A + B (n^2) n = numéro du mois

Dans tous les autres cas, r diminue fortement. Le cycle trouve son maximum en septembre et ses deux minimums en avril. Cette opération, répétée pour tous les paramètres cités, nous a montré qu'il était opportun et légitime de faire débuter chaque cycle en avril, tant pour l'Areuse que pour la Noiraigue et quelle que soit l'année considérée. Entre les mois d'avril de deux années successives, la position du maximum varie d'un à deux mois, suivant les cycles, les paramètres et les sources.

2. Une fonction du type $y = A + B x + C x^2$ est calculée, avec x = n = numéro d'ordre du mois et y = valeur mensuelle du paramètre. Le premier mois d'avril est pris comme n = 0, mai : n = 1, etc... jusqu'en avril de l'année suivante. Ce genre de régression est calculé pour les mêmes paramètres que ci-dessus, ainsi que pour les températures atmosphériques (T_{air}) des diverses stations individuelles. Dans ce dernier cas, l'adaptation parabolique est nette dans la mesure où les mois les plus froids sont exclus de la régression. Mars est alors pris comme valeur n = 0, jusqu'à n = 9, valeur de décembre. Le but est de préciser le mois au cours duquel la température atmosphérique trouve son maximum géométrique : il s'agit de fin juillet, presque invariablement.

3. Dans le cas de C3, l'ajustement de la régression a encore été "affiné" en prenant chaque valeur individuelle (hebdomadaire), numérotée comme suit : 1er avril : n = 0, 15 avril : n = 1,5, 1er mai : n = 3,1, etc... et jusqu'au 31 mars de l'année suivante : n = 36,0. Comme on le voit, les 31mes jours du mois sont assimilés aux 30mes et le cycle est, invariablement, bouclé à 360 jours. Ces fonctions paraboliques sont, dans la plupart des cas, très identiques aux précédentes. Elles ont été utilisées pour l'établissement des bilans (chapitre 6).

Le Tableau 38 résume l'ensemble des données utiles :

	cycle		1. $y=A+B(n^2)$ $n=n^o$ mois			2. $y=A+Bn+Cn^2$ $n=n^o$ mois		3. $y=A+Bn+Cn^2$ $n=n^o$ jour		
			mois max.	y max	r	mois max.	y max	date max	y max.	fonction
source	68-69	C3	novembre	239,5	-0,93	novembre	241,6	4,5 nov.	241,27	$y=165,9085+7,0270n-0,1638n^2$
Areuse			octobre	241,7	-0,93	octobre	241,7			(52 valeurs)
		TAC	octobre	231,9	-0,93	octobre	231,9			
		RES	novembre	256,6	-0,85	novembre	255,6			
						décembre	255,7			
		TH20	septembre	7,86	-0,76	septembre	7,88			
			octobre	7,88	-0,76	octobre	7,88			
	69-70	C3	septembre	237,4	-0,84	septembre	238,1	22 sept.	240,06	$y=180,1246+6,9520n-0,2016n^2$
						octobre	237,5			(50 valeurs)
						septembre	242,4			
		TAC	septembre	223,2	-0,83	septembre	227,2			
						septembre	223,6			
		RES	septembre	275,5	-0,92	octobre	272,8			
						septembre	272,2			
						septembre	275,5			
		TH20	septembre	7,84	-0,75	septembre	7,85			
source	69-70	C3	septembre	248,6	-0,96	septembre	249,3	24 sept.	249,43	$y=205,6431+5,0396n-0,1450n^2$
Noiraigue						septembre	247,6			(52 valeurs)
		TAC	septembre	234,3	-0,95	septembre	234,8			
		RES	septembre	266,6	-0,92	septembre	267,1			
		TH20	septembre	8,34	-0,94	septembre	8,33			
	70-71	C3	octobre	241,0	-0,89	octobre	240,5	20 oct.	239,85	$y=171,4903+6,8378n-0,1710n^2$
		TAC	octobre	234,0	-0,87	octobre	233,6			(50 valeurs)
		RES	octobre	273,1	-0,84	octobre	276,6			
						septembre	276,5			
		TH20	octobre	8,47	-0,87	octobre	8,48			
La Chx-de-Fds 989,9m	1968	Tair				juillet	14,6	à aout	14,3	
	1969	Tair				juillet	15,5			
Neuchâtel 487,3m	1968	Tair				juillet	17,3			
	1969	Tair				juillet	18,2			
La Brévine 1042m **	1968	Tair				juillet	11,7	à aout	11,4	
	1969	Tair				juillet	12,6			
Grand-Gardot 1091m **	1968	Tair				juillet	12,2			
	1969	Tair				juillet	12,6	à aout	12,4	
Les Verrières 932m **	1968	Tair				juillet	12,6	à aout	12,3	
	1969	Tair				juillet	13,0			
Ponts-de-Martel.1053m	1970	Tair				juillet	13,1	à aout	13,1	

Tableau 38.

Caractéristiques des cycles de régression parabolique

** bassin sup. de l'Areuse

* bassin de la Noiraigue

Production de CO_2 dans les sols et rythmes saisonniers à l'exutoire

Selon BILLES, CORTEZ et LOSSAINT (1971), l'influence du pédoclimat est prépondérante pour la production de CO_2. Le dégagement biologique de ce gaz est, en premier lieu, dépendant de la température du sol, avec des coefficients de corrélation proches de 0,80 lorsqu'une litière est présente, entre 0,60 et 0,70 dans le cas contraire. Si nous admettons que le pédoclimat suit, sans retard important à l'horizon supérieur, le climat proprement dit, la relation T_{air} - production de CO_2 doit être directe. D'ailleurs, pour la zone méditerranéenne, les cycles de production du CO_2 sont très semblables aux cycles météorologiques. A un facteur d'amplitude près, il devrait en être de même pour notre région. Les auteurs remarquent en tout cas que leurs observations sont proches de celles de bien des chercheurs, en d'autres lieux tempérés. Tous ces cycles trouvent leur maximum en juillet - août. En second lieu, de fortes pluies peuvent, après une sécheresse prolongée, stimuler brièvement et intensément l'activité biologique. Dans ce cas, on peut enregistrer de fortes pointes dans la production de CO_2, jusqu'en septembre - octobre.

Ces constatations nous amènent à penser qu'il existe une relation directe et non équivoque entre les cycles de températures atmosphériques à la surface des bassins et les cycles du contenu bicarbonaté calcique aux exutoires. Les premiers trouvent leur maximum aux environs du 1er août, les seconds de la manière suivante (Tableau 38 précisé) :

1968 - 69 : 4 au 5 novembre pour l'Areuse
1969 - 70 : 22 septembre pour l'Areuse
24 septembre pour la Noiraigue
1970 - 71 : 20 octobre pour la Noiraigue.

Or , le cycle 1969 - 70 correspond à une période météorologique sèche, les cycles 1968 - 69 et 1970 - 71 à des périodes pluvieuses (Annuaire hydrographique de la Suisse). Dans le premier cas, l'évolution parabolique du $CaCO_3$ à l'exutoire est en retrait d'environ 2 mois par rapport à l'évolution parabolique de T_{air} (sous-entendu de production de CO_2); dans le second cas, ce retrait est proche de 3 mois.

Du point de vue microbiologique, ce décalage d'un mois est cohérent,

pour autant que des périodes sèches aient précédé des périodes de pluie intense (BILLES et al., loc. cit.).

Estimation du temps de transit dans les aquifères

Du point de vue hydrologique, on pourrait s'attendre à une durée de transit des eaux plus longue en année sèche qu'en année humide. Mais ce temps de transit (2 à 3 mois) est-il en accord avec les données des hydrogéologues, celles de TRIPET (1972) en particulier? Il ne semble pas, bien que les mesures isotopiques de BURGER et al. (1971) aient considérablement réduit le temps de séjour moyen supputé, jusqu'ici, dans les aquifères calcaires du Jura neuchâtelois. Si le rôle des pluies de l'année dans le débit de ces sources karstiques est prépondérant (BURGER, loc. cit., p : 86), alors le temps moyen de transit est compris entre 2 et 3 mois, selon les investigations résumées ci-dessus. Ces résultats sont presque incompatibles avec l'idée que les aquifères étudiés fonctionnent surtout grâce à un réseau de fissures (TRIPET, loc. cit.). D'un autre côté, on ne peut guère imaginer que la vitesse de diffusion chimique soit supérieure à la vitesse de l'écoulement. Il suffit, pour s'en convaincre, de comparer perméabilités et coefficients de diffusion chimique.[1] Restent, alors, deux hypothèses :

1. Les paraboles du contenu bicarbonaté à l'exutoire sont décalées de plus de 12 mois par rapport aux paraboles météorologiques.
2. Les données des hydrogéologues ne représentent pas l'ensemble du bassin, mais seulement la partie centrale où sont implantés les forages (cette hypothèse paraît admise, dès lors que la perméabilité à l'échelle kilométrique est tenue pour nettement supérieure à celle qui ressort des essais de pompage : 10^{-3} m/s contre 10^{-7} m/s , selon TRIPET, loc. cit., p : 142).

Une fois encore, le débat reste ouvert.

La variation des éléments de la matrice bicarbonatée calcique en fonction de l'avancement des cycles saisonniers, en plus de leur variation avec les débits , n'est pas un fait nouveau. Il est déjà cité par ZOTL et GAMS (in HARMON et al., 1972), SHUSTER et WHITE (1971), etc... Mais l'étude la plus complète est celle de PITTY (1966, 1968 et 1971). Cet auteur a, en effet, développé une méthode mathématique originale qui met en relation les duretés à la source et les températures de l'air antécédentes, sans pourtant retenir un développement parabolique de ces paramètres. Le temps

1) D est de l'ordre de 10^{-5} cm^2/s . Pour les définitions, on consultera MOORE (1965, p : 402) et Handbook of Chemistry and Physics (1965-66, p : F-43).

de transit est estimé sur la base des similitudes qui apparaissent entre figures exprimant le contenu $CaCO_3$ à l'exutoire ou pour des suintements en grotte et celles qui expriment les températures de l'air, décalées progressivement dans le temps. Pour l'ensemble des exemples cités (PITTY, 1971), le temps de transit des eaux est compris entre 9 et 141 jours. Les valeurs les moins élevées ont trait à un parcours dans la zone non saturée, les plus élevées à travers l'ensemble de l'aquifère. Ces durées sont conformes aux nôtres. PITTY (1968, p : 118) remarque, fort justement, que l'ensemble des lignes d'écoulement n'est pas caractérisé par ces résultats. Au sujet du décalage entre température atmosphérique et duretés à l'exutoire, PATERSON (1972) émet l'hypothèse d'un transfert retardé du $CaCO_3$ dissous lors de l'accroissement de l'activité biologique; ce retard est attribué à l'évapo-transpiration, susceptible de contrarier l'infiltration et de mobiliser, temporairement, du calcaire reprécipité dans les horizons supérieurs; cette mobilisation cesserait dès le retour des périodes froides et pluvieuses, par lessivage et en conformité avec la Loi de HENRY.

Disparition du cycle parabolique

Pour autant qu'une certaine covariation puisse encore être reconnue à l'exutoire entre la phase bicarbonatée calcique et un élément donné (Tableaux 34 a et b), celui-ci sera encore caractérisé par un cycle annuel de type parabolique. Ainsi le magnésium (corrélation Ca^{++} - Mg^{++} = 0,64 à 0,65) présente encore cette tendance, moins marquée, cependant, que pour Ca^{++}. Tout autre est le cas des éléments qui sont surtout extraits en profondeur dans l'aquifère ou qui proviennent d'apports atmosphériques, tels Na^+, K^+, Cl^-, NO_3^-, SiO_2, etc... Pour ceux-ci, aucune régression parabolique ne peut plus être reconnue et il faut convenir que la production du CO_2 dans les sols ne contrôle pas leur mise en solution.

Il nous faut cependant signaler le comportement du potassium, spécialement dans le cycle 68 - 69 de AREUSE. On trouve une relation concentration - avancement saisonnier, remarquable et linéaire : K^+ (mg/l) = 0,5325 + 0,0225 n n = numéro d'ordre du jour

(r = 0,86) 1er avril : n = 0,1

8 avril : n - 0,8, etc...

jusqu'au 10 mars 1969 (voir MISEREZ, 1970a). Cette augmentation progressive du potassium est suivie d'une chute brutale des concentrations, dès cette date. Ce comportement pourrait s'expliquer par l'accumulation préalable d'un stock, potentiellement solubilisable, à un niveau donné, éliminé ensuite graduellement, jusqu'à

épuisement. Il faut, une fois de plus, constater que l'association du potassium à des fractions granulométriquement fines n'est peut-être pas étrangère à l'expression de ce phénomènes.

Il est nécessaire d'examiner le rôle des débits, en superposition ou remplacement de celui de la température atmosphérique.

2.2. Rôle du débit

Ecarts par rapport aux cycles annuels et débits

Sur la Fig. 31, les cycles paraboliques ont été dessinés à partir des fonctions $C3 = A + B\,n + C\,n^2$, selon le mode 2 (n = numéro d'ordre du mois). Soulignons, en passant, que l'intersection de deux courbes se succédant permet de préciser la date de départ d'un cycle. Les écarts des valeurs individuelles, par rapport à ces courbes, sont sensés représenter la somme d'effets aléatoires (erreurs analytiques, mélanges des eaux différents, etc...) et d'effets de dilution.

Cela nous amène, à partir des paraboles les mieux ajustées (mode 3), à calculer, pour chaque valeur hebdomadaire :

$$\Delta C3 = C3_{analyse} - C3_{régression}$$

Par exemple, pour la série ARLUSE, cycle 69 - 70, nous avons (Tableau 39) :

date	n	$C3_{analyse}$	$C3 = 180{,}1246 + 6{,}9520\,n - 0{,}2016\,n^2$	$\Delta C3$
08.04.69	0,8	207,50	185,56	+ 21,94
14.04.69	1,4	180,00	189,46	- 9,46
21.04.69	2,1	195,00	193,83	+ 1,17
28.04.69	2,8	167,50	198,01	- 30,51
05.05.69	3,5	180,00	201,99	- 21,99
12.05.69	4,2	202,50	205,77	- 3,27
19.05.69	4,9	217,50	209,35	+ 8,15
etc...				

Tableau 39. Calcul des écarts $\Delta C3 = C3_{analyse} - C3_{régression}$

Ces écarts sont ensuite utilisés pour calculer les droites de régression : $\Delta C3 = A + B\,Q$, où Q représente le débit journalier moyen (m^3/s). Le débit instantané aurait dû, formellement, être

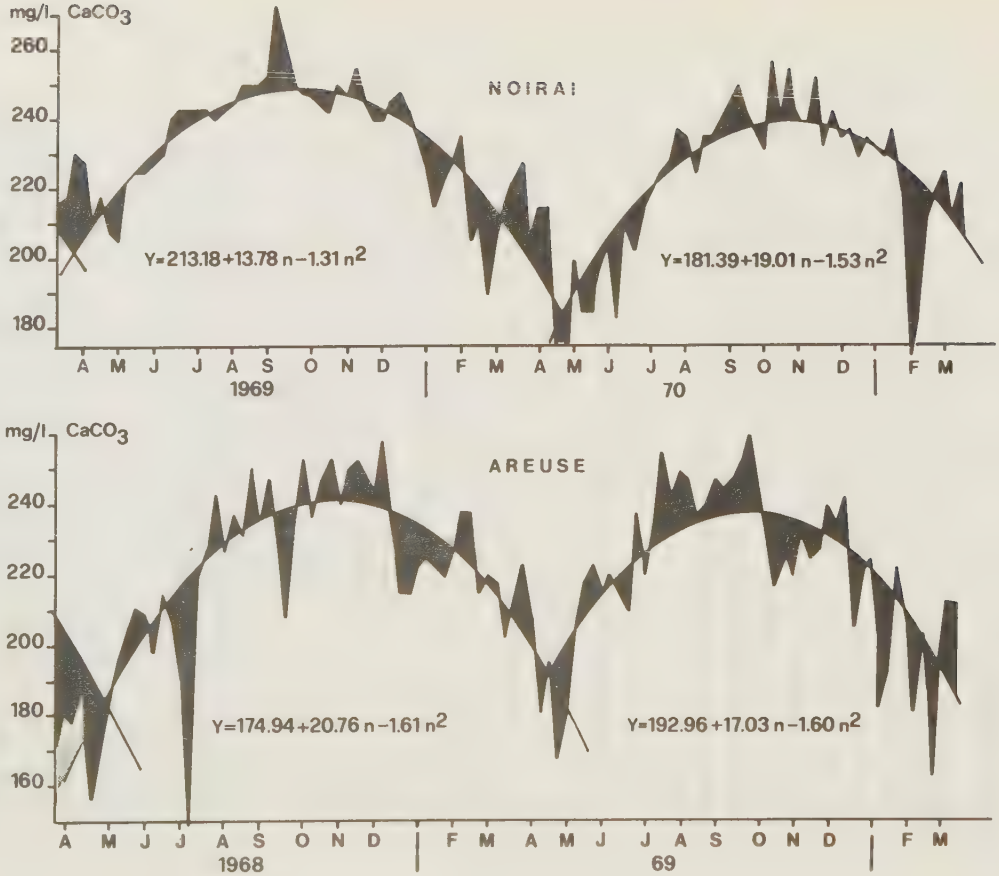


Figure 31.

Evolution parabolique des duretés totales, pour les sources de l'Areuse et de la Noiraigue. Les écarts sont, pour une part, attribués aux effets de dilution.

utilisé, mais il n'est pas, le plus souvent , très différent du débit journalier moyen, sauf lorsqu'un épisode exceptionnel intervient dans la journée. Le débit du jour précédent ne permet pas d'obtenir une corrélation supérieure.

Pour chacun des cycles envisagés, nous obtenons (Tableau 40) :

source	cycle	nombre de couples	$\Delta C3 = A + B\ Q$	r
Areuse	68 - 69	46	$\Delta C3 = 6,7693 - 1,2925\ Q$	- 0,63
Areuse	69 - 70	37	$\Delta C3 = 10,2608 - 1,6317\ Q$	- 0,82
Noiraigue	69 - 70	46	$\Delta C3 = 2,8451 - 2,1781\ Q$	- 0,64
Noiraigue	70 - 71	45	$\Delta C3 = 5,9739 - 2,0290\ Q$	- 0,62

Tableau 40. Corrélations entre les écarts par rapport aux paraboles annuelles et le débit journalier moyen

Un certain nombre de valeurs aberrantes ont été éliminées. Nous avons vérifié que ces valeurs aberrantes étaient, dans la plupart des cas, celles pour lesquelles l'indice de saturation vis à vis de la calcite est inférieur à 81 %. Il n'est pas exclu qu'une régression du type $\Delta C3 = A + B \log Q$ donne de meilleurs résultats et ait un sens physique supérieur mais, dans la pratique, la méthode utilisée est suffisante pour permettre de corriger, à satisfaction, les bilans (chapitre 6). La Fig. 32 représente l'une des régressions obtenues. A ce propos, on nous a suggéré ce qui suit :

a) Afin de réduire le poids statistique des faibles débits par rapport aux forts débits, une moyenne des couples groupés près des premiers pourrait être prise en considération pour établir la corrélation.

b) Ce genre de régression ne tient pas compte des décalages de temps de transit, tels qu'ils existent logiquement entre débits très variés.

Dans tous les cas, ce mode de faire resserre la distribution des points par rapport à une simple régression $C3 = f\ (Q)$.

Relations concentration - débit

Les cations sont reliés au débit par des relations inverses du type : $mg/l = A + B \log Q$. Comme les décharges les plus importantes (fonte des neiges) coïncident avec les extrémités des cycles paraboliques, il n'est pas étonnant de pouvoir définir une relation

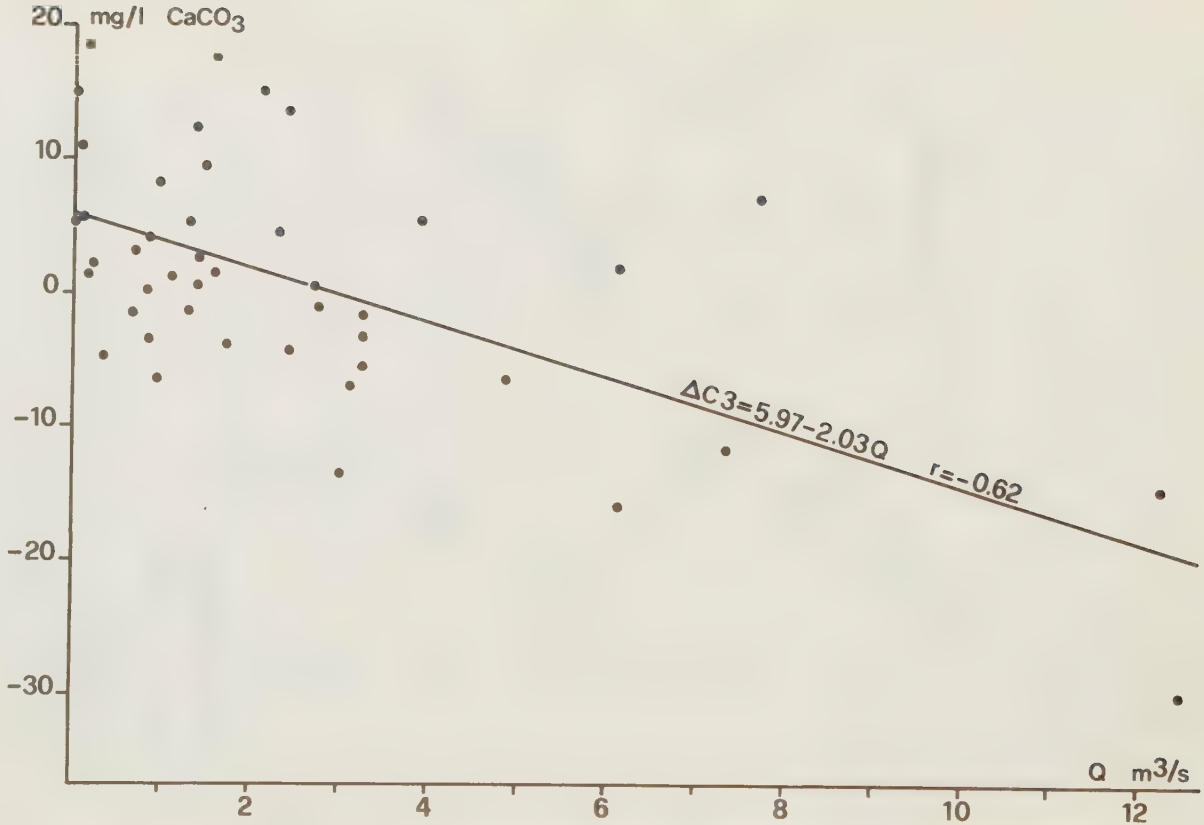


Figure 32. Ecarts des duretés individuelles par rapport au cycle de régression parabolique, en fonction des débits. Source de la Noiraigue, 1970 - 71

analogue pour les duretés. Cependant, dans ce cas là, la relation est essentiellement mathématique et ne recouvre qu'en partie la réalité génétique, laquelle est mieux définie à partir des considérations précédentes. Ces régressions (linéaires) sont calculées sur l'ensemble des valeurs (Tableau 41) :

source	nombre de couples	mg/l = A + B log Q	r
Areuse	98	C3 = 239,18 - 38,67 log Q	- 0,63
"	62	Na^+ = 1,34 - 0,56 log Q	- 0,67
"	63	K^+ = 1,01 - 0,36 log Q	- 0,62
"	97	Mg^{++} = 4,25 - 1,58 log Q	- 0,82
"	98	Sr^{++} = 0,35 - 0,20 log Q	- 0,78
Noiraigue	94	Na^+ = 1,20 - 0,36 log Q	- 0,81
"	80	K^+ = 1,04 - 0,18 log Q	- 0,42
"	87	Mg^{++} = 3,79 - 1,72 log Q	- 0,87
"	92	Sr^{++} = 0,35 - 0,17 log Q	- 0,74

Tableau 41. Relations inverses concentration - log Q, pour les cations

Remarquons que tous ces éléments (à part HCO_3^-) proviennent surtout du niveau où la nappe fluctue. Le processus sera expliqué plus loin. Deux de ces relations sont présentées aux Fig. 33 et 34. Elles sont conformes à celles décrites dans la littérature.

En ce qui concerne les anions, la relation concentration - débit n'est plus obligatoirement logarithmique, ni inverse. Les équations retenues sont explicitées ci-dessous (Tableau 42). Les années ne sont pas différenciées :

source	nombre de couples	mg/l = A + B log Q ou mg/l = A + B Q	r
Areuse	10	SiO_2 = 2,66 - 0,82 log Q	- 0,91
"	11	SO_4^{--} = 7,32 - 2,91 log Q	- 0,68
"	8	Cl^- = 3,76 - 2,88 log Q	- 0,65
"	10	NO_3^- = 3,11 - 0,55 log Q	- 0,35
Noiraigue	51	SiO_2 = 3,71 - 0,73 log Q	- 0,59
"	49	SO_4^{--} : aucune relation	------
"	21	Cl^- = 2,60 - 0,06 Q	- 0,43
"	19	NO_3^- = 2,72 + 1,09 log Q	+ 0,77

Tableau 42. Relations concentration - débit, pour les anions

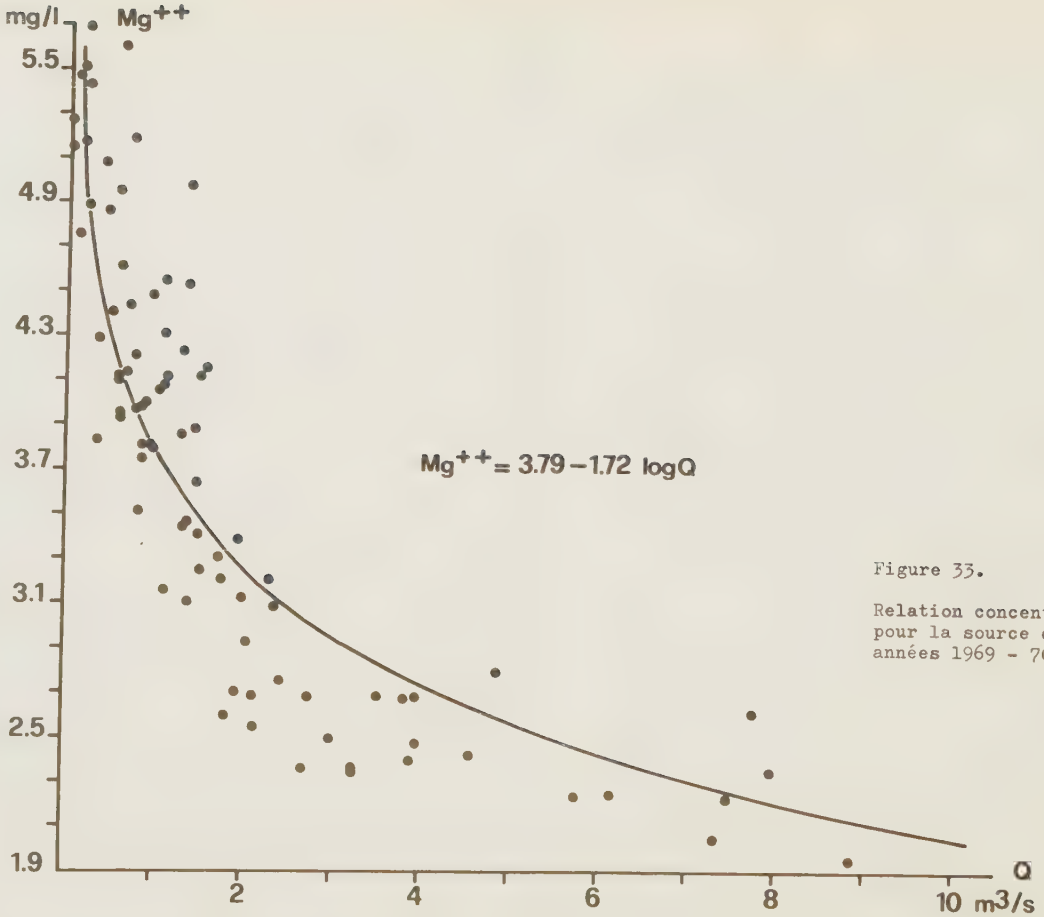


Figure 33.

Relation concentration Mg^{++} - débit pour la source de la Noiraigue; années 1969 - 70 - 71

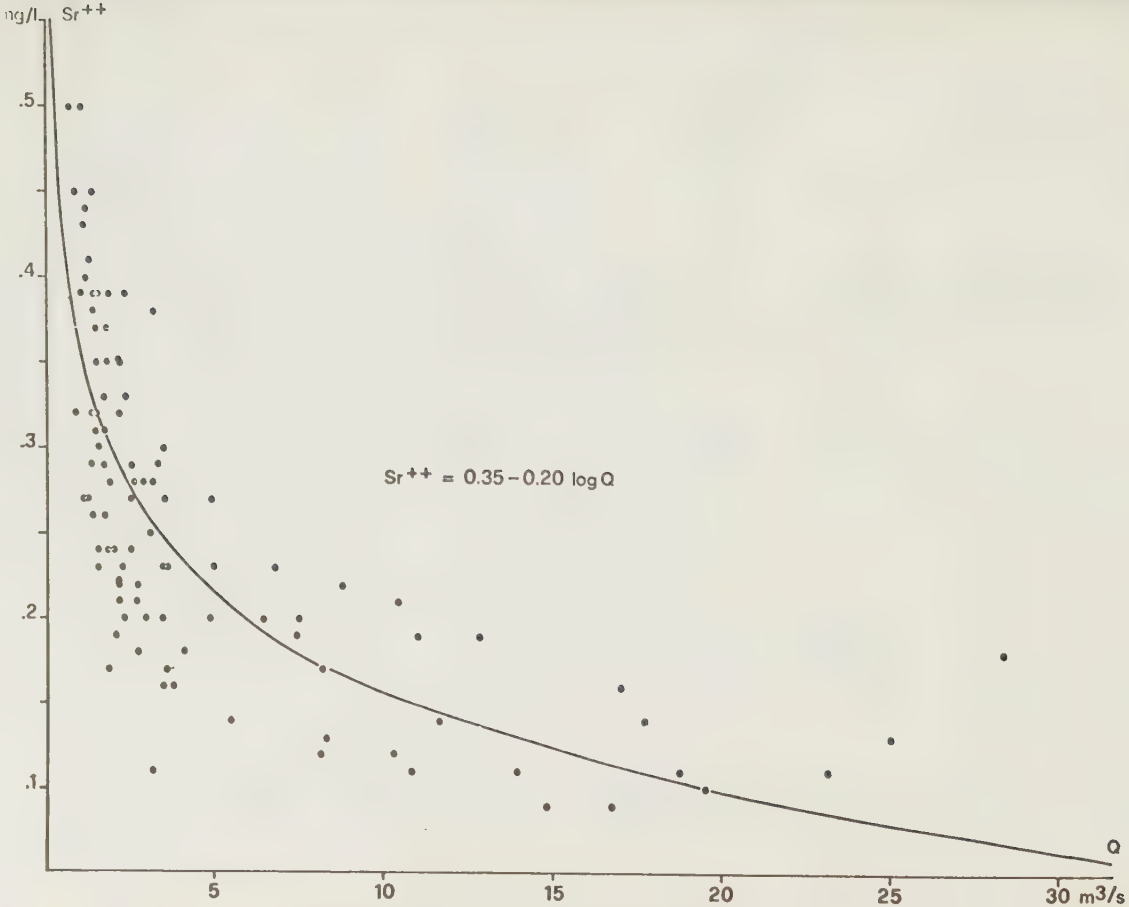


Figure 34. Relation concentration Sr^{++} - débit pour la source de l'Areuse; années 1968 - 69 - 70

La Fig. 35 exprime les relations à la Noiraigue. Ce comportement des anions est conforme aux observations de MEYBECK (1970) et MILLER et al. (1971), lesquels constatent - pour des écoulements superficiels, il est vrai - que la relation débit - concentration peut être très dispersée, nulle dans certains cas, voire que l'augmentation du premier agit positivement sur les teneurs. L'exemple même d'une covariation positive avec le débit est celui des nitrates à la source de la Noiraigue, pour lesquels l'augmentation de l'éluat amplifie les concentrations, puis contrebalance la dilution aux forts débits. On peut y voir plusieurs causes : apports polluants ou atmosphériques, lessivage fortement intensifié par accroissement du débit, production accrue des oxydes supérieurs par mécanismes biologiques.

2.3. Lessivage dû au battement de la nappe : exemple du magnésium

Relation entre teneurs en magnésium dans les eaux de forages et niveaux piézométriques

Pour un mode de prélèvement donné (STASUR, STAPRO, DYNSUR et DYNPRO), il existe une relation relativement bonne entre les teneurs en magnésium dans les eaux des forages et les niveaux piézométriques de ces derniers. Une régression de ce type est représentée à la Fig. 36. Un premier fait, très intéressant, peut être constaté : pour ce mode de prélèvement unique, l'ensemble des piézomètres de la Vallée de La Brévine peuvent être englobés en une seule et même régression du type Mg = f (H) pour laquelle l'altitude des niveaux d'eau H, prise par rapport au seuil argovien du Bois de l'Halle (alt. 986,5 m), a été considérée. Une relation semblable peut être mise en évidence, avec plus ou moins de bonheur, pour tous les autres modes de prélèvement. On a :

1 a) STASUR : $Mg_{STASUR} = 27,51 - 0,81\ H$ $\quad r = -0,87$ (Fig. 36)

1 b) STAPRO : $Mg_{STAPRO} = 14,20 - 0,28\ H$ $\quad r = -0,63$

1 c) DYNSUR : $Mg_{DYNSUR} = 14,12 - 0,25\ H$ $\quad r = -0,60$

1 d) DYNPRO : $Mg_{DYNPRO} = 13,08 - 0,21\ H$ $\quad r = -0,73$

Les droites 1 a) et 1 d) sont reprises à la Fig. 39 a).

Au sujet de ces régressions, les remarques suivantes doivent être faites :

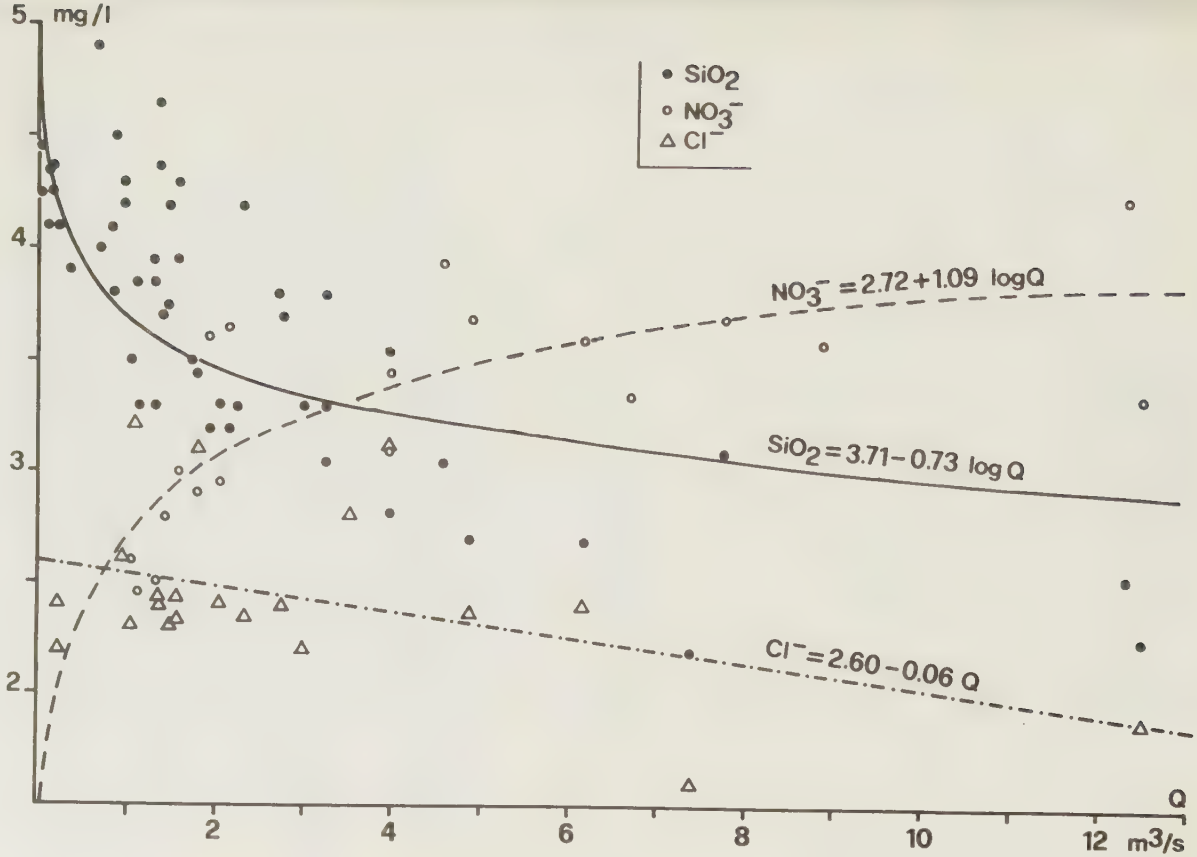


Figure 35. Relations concentration - débit pour la source de la Noiraigue; années 1969 - 70 - 71

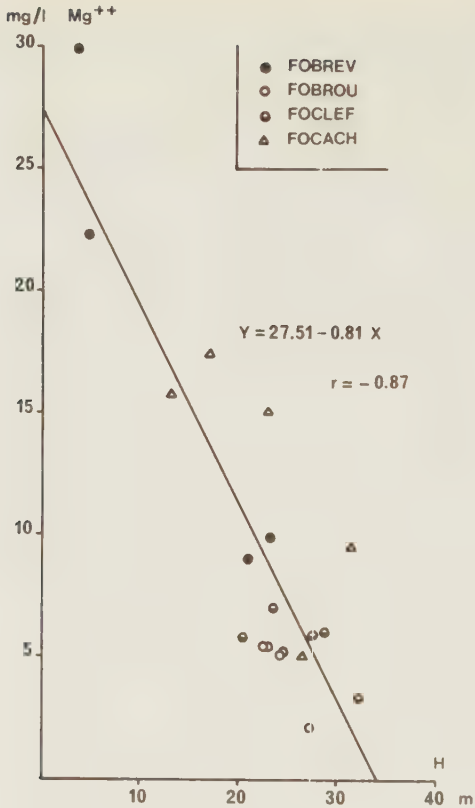


Figure 36. Teneurs en magnésium, comme fonction de l'altitude de la nappe H (prise par rapport au seuil argovien du Bois de l'Halle, alt. 986,5 m) en chaque piézomètre, pour le mode STASUR.

- STASUR donne le meilleur coefficient de corrélation. Cependant, les concentrations aux limites sont telles, notamment pour H proche de 0 et 40 m (cas extrêmes envisageables), que les trois autres modes nous paraissent plus cohérents.
- L'analogie entre modes STAPRO et DYNSUR (voir chapitre 3, sous-chapitre 3.5) est à nouveau mise en évidence.

Mais l'enseignement le plus intéressant peut être tiré de la pente des droites observées : de STASUR à DYNPRO, elles sont décroissantes, en même temps que les prélèvements concernent des niveaux plus profonds. Nous y voyons, indiscutablement, un "amortissement" des effets

de fluctuation de la nappe sur les concentrations en magnésium, dès que l'on s'éloigne de la surface.

Les faits que nous venons de décrire laissent entendre que le battement de la nappe participe de manière très active à la dissolution du magnésium à partir des roches qui sont en contact direct avec les eaux peu profondes. Compte tenu de l'implantation des piézomètres, le niveau rocheux concerné par cette action est incontestablement le Portlandien supérieur dolomitique dont l'épaisseur est estimée à environ 75 m (PERSOZ, communication orale). L'action lessivante de la nappe sur ces dolomies nous parait explicable à partir des coupes géologiques à travers la Vallée de La Brévine.

Explication du lessivage par l'examen des coupes géologiques

A partir d'une série de coupes NW - SE de la vallée réalisées par MEIA (in TRIPET, 1972, Fig 2.-4) et de la carte structurale du mur de l'aquifère combinée avec la carte piézométrique (TRIPET, loc. cit., Fig 2.-6), nous avons établi le profil schématique de l'aquifère, passant par chaque piézomètre. Ces coupes sont représentées à la Fig. 37 a). Pour chaque section, nous pouvons définir 4 segments de recoupement de la surface piézométrique avec la structure :

0 = zone de ruissellement superficiel
1 = zone de nappe libre, recoupant l'ensemble Séquanien - Kimméridgien - Portlandien non dolomitique
2 = zone de nappe libre, recoupant le Portlandien dolomitique
3 = zone de nappe "captive", surmontée du toît purbeckien imperméable. L'ensemble Crétacé - Tertiaire - Quaternaire possède les mêmes limites, dans la mesure où il surmonte le Purbeckien dont l'épaisseur est négligeable.

La Vallée de La Brévine possède un profil topographique conforme à la structure. Axe géographique et axe du synclinal ne sont pas loin de coïncider. Ce synclinal garde la même allure générale, d'un bout à l'autre de la vallée, de telle sorte que les 4 segments définis ci-dessus existent toujours.

En définitive, les quatre profils décrits à la Fig. 37 a) se ramènent à deux cas d'espèce que nous idéalisons sur la Fig. 37 b). Par un concours de circonstances particulières, le niveau piézométrique n'est pas loin de coïncider avec la tangente horizontale de l'arc interne du Portlandien dolomitique. Lorsque le niveau pié-

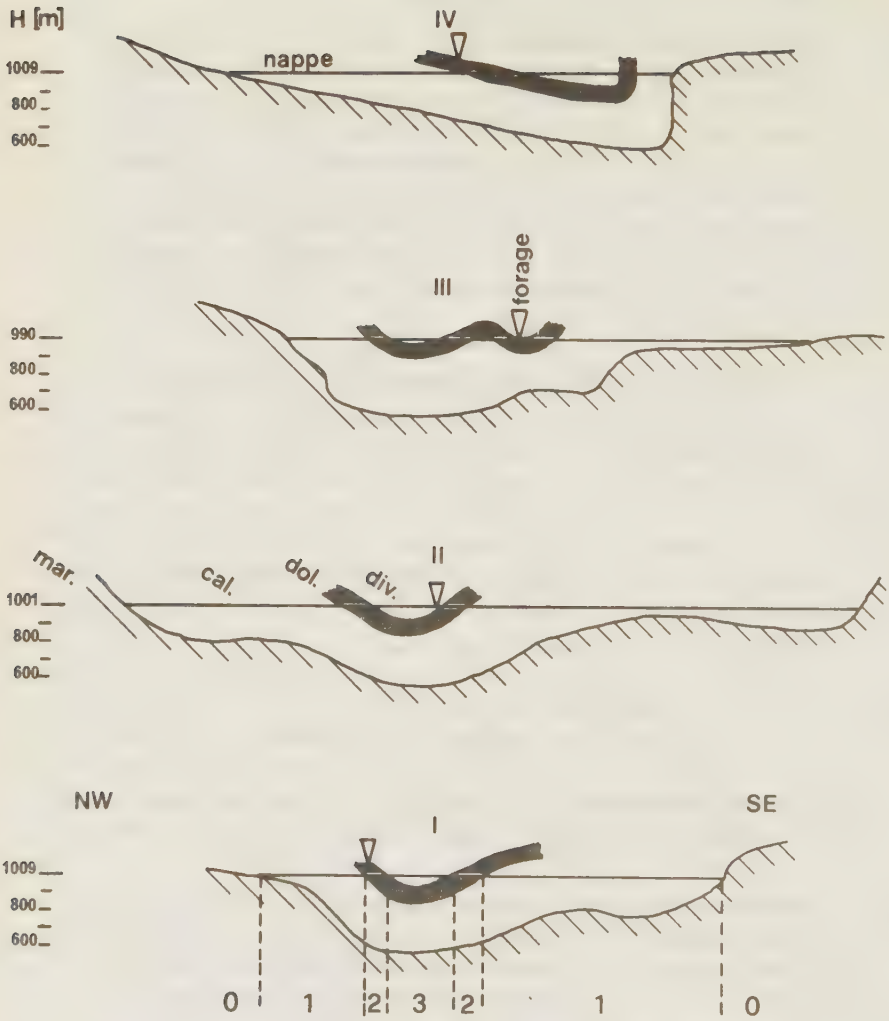


Figure 37 a). Coupes schématisées à travers la Vallée de La Brévine.
I : Clef d'Or, II : Cachot, III : Brévine, IV : Brouillet.
0 : zone de ruissellement superficiel, 1 : zone de nappe libre calcaire, 2 : zone de nappe libre dolomitique, 3 : zone de nappe captive (ou Crétacé, Tertiaire, Quaternaire, limités par le Purbeckien).

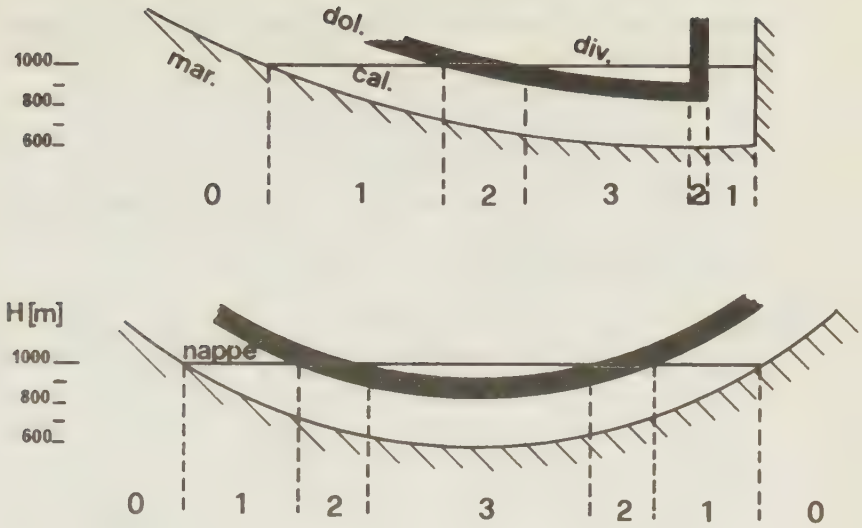


Figure 37 b). Profils idéalisés à travers l'aquifère (Vallée de La Brévine).

Voir la légende de la Fig. 37 a).

zométrique s'abaisse, le segment définissant la zone 2 tend à s'accroître, non seulement en valeur absolue, mais aussi relativement au total de la zone noyée.

Ce raisonnement, tenu à deux dimensions, est facilement transposable dans les coordonnées de l'espace réel, compte tenu de la symétrie longitudinale et transversale du bassin. Dans ce cas, les 4 segments définis plus haut sont quasi proportionnels aux surfaces horizontales projetées :

S_o = surface correspondant à la zone 0
S_1 = surface correspondant à la zone 1
S_2 = surface correspondant à la zone 2
S_3 = surface correspondant à la zone 3

Les surfaces noyées sont elles-mêmes proportionnelles à des tranches de l'aquifère d'épaisseur fixe, définissant des volumes de contact roche - eau. Alors que l'ensemble des surfaces sont elles-mêmes

proportionnelles aux tranches annuelles de précipitations qui les arrosent, si l'on admet une pluviosité quasi uniforme sur l'ensemble du bassin.

Une interprétation géométrique simple, à partir de l'un ou l'autre des modèles de la Fig. 37 b), montre que, quel que soit le profil envisagé, l'évolution des rapports :

$r_o = \frac{S_o}{S_{tot}}$ $r_1 = \frac{S_1}{S_{tot}}$ $r_2 = \frac{S_2}{S_{tot}}$ $r_3 = \frac{S_3}{S_{tot}}$ avec S_{tot} = surface totale

suit l'allure de la Fig. 38 :

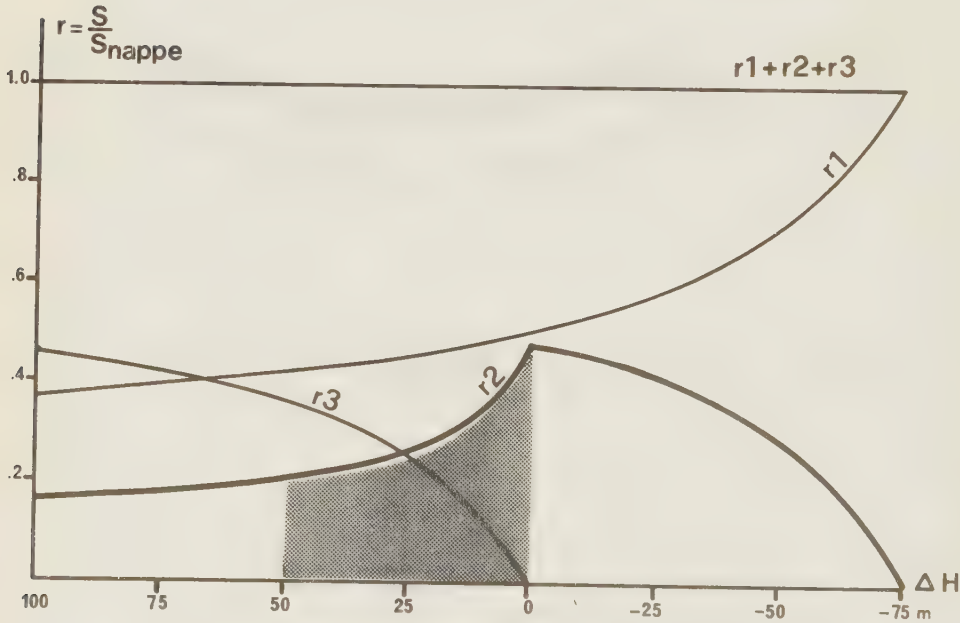


Figure 38. Evolution des rapports r_1 , r_2 et r_3 , en fonction de la différence d'altitude (ΔH) entre surface de la nappe et tangente horizontale à l'arc interne du Portlandien dolomitique.
Le cas envisagé ici correspond au dessin inférieur de la Fig. 37 b). L'épaisseur du Portlandien dolomitique est de 75 m, celle des calcaires du Malm de 250 m.

Les valeurs exactes de ces rapports ne dépendent pas tellement de l'élargissement ou du resserrement du synclinal, ni du fait que l'un des flancs constitue un mur très relevé ou non. L'épaisseur attribuée à l'ensemble Séquanien - Kimméridgien - Portlandien

non dolomitique (env. 250 m), respectivement au Portlandien dolomitique (env. 75 m) est plus primordiale, de même que l'étendue de la zone d'infiltration. Dans le cas exposé à la Fig. 38, les rapports sont exprimés en fonction de la surface de la nappe S_{nappe} , la zone de ruissellement venant en supplément. Le domaine critique d'oscillation de la nappe est représenté par la partie assombrie du graphique qui, nous le répétons, est purement schématique, quoique proche de chaque cas réel.

Ces considérations permettent d'expliquer l'augmentation des teneurs en magnésium dans les eaux des forages, lorsque le niveau piézométrique s'abaisse. Les concentrations en magnésium sont sensées représenter le résultat d'un mélange d'eaux, dans des proportions diverses, dont nous tenterons de donner plus loin un ordre de grandeur. Dans la mesure où c'est à partir du Portlandien dolomitique que la concentration est nettement la plus élevée, on comprend que l'élévation du rapport r_2 soit primordiale. Le contact volume de roche dolomitique - eau est maximum vers la limite droite du domaine critique (Fig. 38).

Surface de la nappe recoupant le Portlandien dolomitique en période d'étiage

En émettant l'hypothèse que le synclinal des Verrières se comporte identiquement à celui de La Brévine, tant du point de vue chimique qu'hydraulique, ou que la participation de ses eaux au mélange final est suffisamment faible pour ne pas modifier les données du problème, nos surfaces S_o , S_1 , S_2 , S_3 peuvent être assimilées, en période d'étiage (1,25 m^3/s à la Doux), à celles données par TRIPET (loc. cit.), à partir d'un planimétrage :

zone de ruissellement souterrain	: 43,65 km^2 -->	S_o
zone noyée libre	: 71,57 km^2 -->	$S_1 + S_2 = S_L$
zone noyée captive	: 13,43 km^2 -->	S_3
total	: 128,65 km^2 -->	S_{tot}

La seule inconnue réside dans les parts respectives de S_1 et S_2 , soit la fraction du Portlandien dolomitique dans la zone libre.

Dans ce cas, nos rapports r_o , $r_L = r_1 + r_2$ et r_3 deviennent :

$$r_o = 0{,}34$$
$$r_1 + r_2 = r_L = 0{,}56$$
$$r_3 = 0{,}10$$
$$\text{total} : 1{,}00$$

La surface de la nappe recoupant le Portlandien dolomitique en période d'étiage peut alors être estimée de la manière suivante :

Chaque zone est définie par des eaux à concentrations Mg^{++} différentes, en vertu des considérations émises au chapitre 3, sous-chapitre 3 :

C_o = 1,7 mg/l, soit la valeur moyenne de BRANDT

C_1 = 1,7 mg/l, soit une valeur identique, avec l'hypothèse que les roches encaissantes concernées n'ont pas suffisamment de magnésium pour modifier sensiblement les solutions issues des sols et de la zone dénoyée

C_2 = 19 mg/l. Les eaux des forages ne sauraient représenter les concentrations en magnésium issues du Portlandien dolomitique seul, puisque, à ce niveau-là, nous avons déjà un mélange. On ne peut non plus choisir la concentration correspondant à la saturation vis à vis de la dolomite pour une température et un pH moyens. Des faits géochimiques (voir chapitre 7, sous-chapitre 3) et pétrographiques (nos dolomies ne sont pas pures) s'y opposent. Dès lors, nous adoptons la méthode suivante : à partir de 69 prélèvements en forages, la fonction linéaire mg/l Mg^{++} = f (Isat/dolomite) est calculée. Isat/dolomite représente l'indice de saturation en dolomite, calculé à partir de chaque analyse individuelle, mg/l Mg^{++} la concentration obtenue à l'analyse. En extrapolant à 100 % de saturation, cette droite donne la valeur de 19 mg/l qui est sensée représenter la valeur réelle des concentrations en magnésium relaxé à partir du Portlandien dolomitique.

C_3 = 2,3 mg/l, soit la valeur de CACHOT, dont on peut admettre que le chimisme détermine sensiblement les concentrations des eaux dans tout le coeur du synclinal isolé par le Purbeckien.

La concentration en magnésium à la source de l'Areuse est, à un décalage de temps de 2 à 3 mois près (sous-chapitre 2.1), le résultat d'un mélange tel que :

2) $$Mg_{AREUSE} = r_oC_o + r_1C_1 + r_2C_2 + r_3C_3$$

Au sous-chapitre 2.2, nous avons par ailleurs caractérisé le régime des concentrations en magnésium, en fonction des débits, à cette même source :

3) $Mg_{AREUSE} = 4,25 - 1,58 \log Q \qquad r = - 0,82$

On en tire la valeur Mg_{AREUSE} à l'étiage ($Q = 1,25\ m^3/s$). Cette valeur vaut 4,10 mg/l

En posant $r_1 = r_L - r_2$ et en introduisant toutes les valeurs connues dans 2), on obtient la fraction de surface baignant le Portlandien dolomitique : $r_2 = 0,14$ et celle qui définit le reste de la nappe libre : $r_1 = 0,56 - 0,14 = 0,42$.

Ces calculs ont un sens à condition que la teneur en magnésium à la source reste fixe durant tout un étiage prolongé (au moins 2 à 3 mois). En dehors de la période d'étiage, cette valeur r_2 est sensée diminuer , conformément à l'allure de la Fig. 38.

Relations entre concentrations simultanées à la source et dans les forages

Selon TRIPET (loc. cit., p : 113) les crues se produisent à peu près simultanément à la source et à chaque piézomètre. Dans ce cas, le déphasage, qui ne va pas toujours dans le même sens, est le plus souvent inférieur à 12 heures. La relation générale envisagée (TRIPET, loc. cit., p : 112) est la suivante :

$\log Q = \log a + 2 \log H$ avec : Q = débit à la source
H = hauteur piézométrique, par rapport au seuil argovien du Bois de l'Halle (986,5 m)

$a = \frac{Q_o}{H_o^2}$ où $Q_o = Q$ au temps $t = 0$
et $H_o = H$ au temps $t = 0$

A partir d'un certain nombre de crues (le débit doit au moins doubler), la relation peut être précisée pour chaque piézomètre :

4 a) FOBREV : $\log Q = - 1,10 + 2 \log H_{FOBREV} \qquad r = 0,571$

4 b) FOCACH : $\log Q = - 1,82 + 2 \log H_{FOCACH} \qquad r = 0,910$

4 c) FOCLEF : $\log Q = - 1,74 + 2 \log H_{FOCLEF} \qquad r = 0,581$

4 d) FOBROU : $\log Q = - 1,74 + 2 \log H_{FOBROU} \qquad r = 0,937$

Quoiqu'une certaine réserve soit de rigueur (coefficients de corrélation 4 a) et 4 c), les extrémités du bassin sont identiquement représentées par les relations 4 c) et 4 d), la confluence

souterraine par la relation 4 a). Toutes deux sont dessinées à la Fig. 39 c).

Le régime chimique à la source (au temps t = 0), en fonction du niveau H dans les piézomètres (au temps t = 0), aux conditions hydrauliques définies ci-dessus, peut être calculé, en introduisant la relation 3) dans chacune des relations 4). On obtient :

3) dans 4 a) : $Mg_{AREUSE} = 6{,}02 - 3{,}17 \log H_{FOBREV}$ 5 a)

3) dans 4 b) : $Mg_{AREUSE} = 7{,}16 - 3{,}17 \log H_{FOCACH}$ 5 b)

3) dans 4 c) : $Mg_{AREUSE} = 7{,}03 - 3{,}17 \log H_{FOCLEF}$ 5 c)

3) dans 4 d) : $Mg_{AREUSE} = 7{,}03 - 3{,}17 \log H_{FOBROU}$ 5 d)

Les extrémités du bassin sont représentées par FOCLEF et FOBROU (identiques), la confluence par FOBREV. La fig. 39 b) explicite ces deux relations.

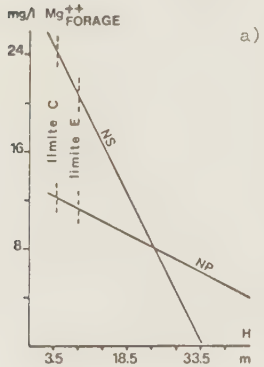
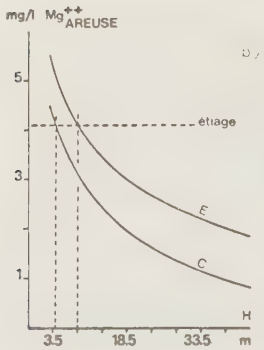
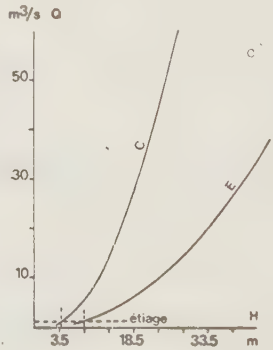


Figure 39. Evolution simultanée de divers paramètres en fonction des niveaux piézométriques (pris par rapport au seuil argovien du Bois de l'Halle, alt. 986,5 m).
a) concentrations en Mg dans la nappe superficielle et profonde (relations 1 a et 1 c)
b) concentrations en Mg à la source, pour des H mesurés simultanément aux extrémités et à la confluence souterraine (relations 5 a et 5 c,d)
c) débits à la source, pour des H mesurés simultanément aux extrémités et à la confluence souterraine (relations 4 a et 4c,d)
La valeur de Q à l'étiage permet de fixer les H minimums (en c), puis de normer les concentrations (en b et a).





E : extrémités C : confluence NS : nappe superficielle
NP : nappe profonde

Dans quelle mesure les concentrations à la source peuvent-elles être reliées aux concentrations dans les piézomètres? Par déduction mathématique, la résolution du problème est simple. Puisque chaque relation 1) englobe l'ensemble des forages, nous pouvons, aux conditions limites de l'aquifère, établir les relations suivantes :

NAPPE SUPERFICIELLE A LA CONFLUENCE (NSC) :

1 a) dans 5 a) : $Mg_{AREUSE} = 6{,}02 - 3{,}17 \log \left(33{,}96 - \frac{Mg_{NSC}}{0{,}81}\right)$ 6 a)

NAPPE SUPERFICIELLE AUX EXTREMITES DU BASSIN (NSE) :

1 a) dans 5 c) ou 5 d) : $Mg_{AREUSE} = 7{,}03 - 3{,}17 \log \left(33{,}96 - \frac{Mg_{NSE}}{0{,}81}\right)$ 6 b)

NAPPE PROFONDE A LA CONFLUENCE (NPC) :

1 d) dans 5 a) : $Mg_{AREUSE} = 6{,}02 - 3{,}17 \log \left(62{,}29 - \frac{Mg_{NPC}}{0{,}21}\right)$ 6 c)

NAPPE PROFONDE AUX EXTREMITES DU BASSIN (NPE) :

1 d) dans 5 c) ou 5 d) : $Mg_{AREUSE} = 7{,}03 - 3{,}17 \log \left(62{,}29 - \frac{Mg_{NPE}}{0{,}21}\right)$ 6 d)

Ces relations, fondées sur des faits observés, permettent de donner la concentration magnésienne des eaux en des points précis de l'aquifère, à partir des concentrations à l'exutoire, et inversement. Mais nous insistons sur le fait qu'il s'agit de relations instantanées, valables en un temps t = 0, coïncidant avec le sommet d'une crue, de petite ou de grande envergure. L'intérêt pratique de telles relations nous paraît grand.

Le caractère simultané des crues observées dans les piézomètres et à la source n'est évidemment que le résultat de la transmission rapide des pressions hydrauliques à partir des fissures les plus perméables (TRIPET, loc. cit., p : 113). Au contraire, la répercussion du contenu chimique des eaux de la nappe sur celui de l'exutoire devrait se manifester avec un décalage moyen de 2 à 3 mois, caractérisant la durée de transit (sous-chapitre 2.1). Il n'existe donc une relation de cause à effet entre Mg_{AREUSE} et Mg_{NSC} , resp. Mg_{NSE} , Mg_{NPC} , Mg_{NPE} , qu'avec une constante de temps dont les équations 6) tiennent compte implicitement.

Estimation des mélanges aux abords des piézomètres, pour une période d'étiage

En général, les forages ont été implantés de telle manière que le chimisme de leurs eaux est plutôt caractéristique du Portlandien dolomitique. Cela n'exclut pas des apports latéraux ou verticaux, en provenance de niveaux moins riches en magnésium et susceptibles de modifier les données. Il paraît intéressant de connaître dans quelle mesure ces forages "prospectent" néanmoins tout ou partie du reste de la nappe. Une réponse à cette question pourrait se révéler très importante, puisqu'elle permettrait de définir dans quelle mesure l'équipement du bassin est caractéristique de l'ensemble de l'aquifère.

Pour peu que les relations 4) puissent être extrapolées à l'étiage, les équations 6) permettent de définir les concentrations en magnésium aux limites accessibles de la nappe, lorsque le niveau est minimum à la source. Sachant que Mg_{AREUSE} vaut alors 4,10 mg/l, on obtient :

NAPPE SUPERFICIELLE A LA CONFLUENCE :

à partir de 6 a) : $Mg_{NSC} = 24,2$ mg/l

NAPPE SUPERFICIELLE AUX EXTREMITES DU BASSIN :

à partir de 6 b) : $Mg_{NSE} = 20,8$ mg/l

NAPPE PROFONDE A LA CONFLUENCE :

à partir de 6 c) : $Mg_{NPC} = 12,2$ mg/l

NAPPE PROFONDE AUX EXTREMITES DU BASSIN :

à partir de 6 d) : $Mg_{NPE} = 11,3$ mg/l

Si on admet que les eaux de la zone interne au Purbeckien sont évacuées, par les pertes, à une profondeur suffisante de la nappe du Malm pour ne pas affecter le voisinage immédiat des forages, lesquels ne doivent pas non plus être concernés par la zone de ruissellement, le contenu magnésien de ces derniers sera le résultat d'un mélange provenant uniquement des zones 1 et 2 et on aura :

7) $$Mg_{FORAGE} = \alpha C_1 + \beta C_2$$

α et β définissent les parts de r_1 et de r_2 participant à l'alimentation de la zone observée.

En particulier, si l'ensemble de la nappe libre est concernée :

$$\alpha = \frac{r_1}{r_L} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{r_2}{r_L}$$

Dans le cas contraire :

$$\alpha = \frac{r'_1}{r'_L} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{r'_2}{r'_L} \quad \text{avec } r'_1 + r'_2 = r'_L$$

r'_1 , r'_2 et r'_L représentent les parts de r_1 , r_2 et r_L réellement concernées.

Mais, comme simplification ultime, nous admettons encore que l'ensemble de la zone 2 participe à l'établissement du mélange, donc que $r'_2 = r_2$ et $r'_1 + r_2 = r'_L$.

On a alors :

$$Mg_{FORAGE} = \frac{r'_1}{r'_L} C_1 + \frac{r_2}{r'_L} C_2 \qquad 8)$$

d'où on tire :

$$r'_1 = \frac{r_2(C_2 - Mg_{FORAGE})}{(Mg_{FORAGE} - C_1)} \qquad 8')$$

En prenant $C_2 = 19$ mg/l , $C_1 = 1,7$ mg/l et $r_2 = 0,14$, les valeurs de r'_1 aux limites accessibles de l'aquifère et à l'étiage peuvent être déterminées :

NAPPE SUPERFICIELLE A LA CONFLUENCE :

$$Mg_{NSC} = 24,2 \text{ mg/l} \longrightarrow r'_1 \cong 0$$

Les eaux proviennent essentiellement du Portlandien.

NAPPE SUPERFICIELLE AUX EXTREMITES DU BASSIN :

$$Mg_{NSE} = 20,8 \text{ mg/l} \longrightarrow r'_1 = 0$$

Idem

NAPPE PROFONDE A LA CONFLUENCE :

$$Mg_{NPC} = 12,2 \text{ mg/l} \longrightarrow r'_1 = 0,09 \text{ , sur un total } r_1 = 0,42$$

Dans ce cas là : $\frac{0,09}{0,42} \cdot 100 = 21$ % de la nappe libre calcaire alimentent les eaux du forage.

NAPPE PROFONDE AUX EXTREMITES DU BASSIN :

$$Mg_{NPE} = 11,3 \text{ mg/l} \longrightarrow r'_1 = 0,11 \text{ , sur un total } r_1 = 0,42$$

Dans ce cas là : $\frac{0,11}{0,42} \cdot 100 = 26$ % de la nappe libre calcaire alimentent les eaux du forage.

Compte tenu du mode de calcul de r_2 (voir paragraphe : "Surface de la nappe recoupant le Portlandien dolomitique en période d'étiage"), ces résultats n'ont un sens qu'à condition que la teneur en magnésium à la source reste fixe durant tout un étiage prolongé (au moins 2 à 3 mois).

Remarques finales

Dans l'esprit tout au moins, nous croyons avoir montré que la concentration en magnésium dans la nappe dépend étroitement du volume de roche dolomitique en contact avec ses eaux, relativement au volume total de la roche noyée. Compte tenu de la structure particulière de la Vallée de La Brévine, le lessivage est maximum en basses eaux.

L'allure de la courbe débits - concentrations en magnésium à la source de l'Areuse (relation 3) nous paraît explicable par l'évolution du rapport r_2 caractérisant la surface de la nappe recoupant les niveaux dolomitiques. En période d'étiage, une estimation des mélanges d'eaux en divers points de l'aquifère peut être donnée.

Par ailleurs, il est bien certain qu'une extension quantitative du phénomène à tout débit Q et tenant compte, en particulier, des temps de transit, ne pourra se faire que par modèle mathématique bien plus élaboré.

De telles considérations s'appliquent à d'autres éléments chimiques, pour peu qu'une bonne corrélation entre leur concentration dans la nappe et le niveau piézométrique soit vérifiée. Cela implique que l'élément en question soit relaxé dans la zone alternativement noyée et dénoyée ou peu en dessous, à partir d'un niveau pétrographique bien défini. Ce serait notamment le cas du strontium et des sulfates, provenant surtout du Purbeckien.

Chapitre 6

EVALUATION DE L'ABLATION KARSTIQUE

1. MATIERE EXPORTEE ANNUELLEMENT PAR LES SOURCES DE L'AREUSE ET DE LA NOIRAIGUE

1.1. Méthodes de calcul

Sauf si les concentrations et les débits ont été mesurés en continu, il n'existe aucune méthode indiscutable pour calculer le bilan chimique d'un cours d'eau. L'évaluation la plus correcte sera faite en accélérant au mieux le rythme de prélèvement lors des variations les plus accentuées du débit. A défaut, un nombre d'analyses suffisant et correspondant à toute la gamme des débits possibles permettra encore d'établir une bonne relation débit - concentration. Mais le mode d'intégration reste à définir. MEYBECK (1970, p : 39, 40) en définit quatre et retient essentiellement : a) une méthode des "concentrations moyennes pondérées", pour laquelle chaque intervalle de débit se voit attribuer une concentration propre, pondérée par l'importance relative de chaque intervalle; le bilan final n'est cependant acquis qu'en définissant un débit Q moyen pour toute la durée d'intégration; b) une méthode des "bilans partiels", pour laquelle, avec une même définition des concentrations, le bilan final est intégré par tranches successives à débits Q différents; cette manière de faire est plus satisfaisante.

Notre méthode de calcul est établie sur la base des relations obtenues au chapitre 5, sous-chapitre 2.

Bilans sur la base de la relation concentration - avancement du cycle saisonnier

Lorsque l'élément chimique considéré est directement influencé par la production saisonnière du CO_2 dans les sols, la relation $c = A + B\,n + C\,n^2$, établie avec 52 mesures annuelles, permet de fixer la concentration c pour chaque jour n d'un cycle annuel débutant au 1er avril et se terminant au 31 mars. La quantité de matière M_n , exportée par l'exutoire au jour n, est donnée par la formule :

1) M_n (kg) = Q_n c_n 86,4

avec : Q_n = débit moyen du jour n, en m^3/s

c_n = concentration au jour n, en mg/l

86,4 est un coefficient qui tient compte des transformations d'unité et du nombre de secondes dans un jour

La matière totale exportée durant le cycle est obtenue en additionnant les 365 valeurs différentes obtenues :

1') $$M_{tot} = \sum_{n=1}^{365} M_n$$

En second lieu, nous corrigeons ce bilan d'un incrément attribué à la perturbation du cycle parabolique lors d'une variation de débit importante. Cette correction consiste à reprendre la relation $\Delta c = A - B\,Q$ (à partir de 52 valeurs annuelles), permettant de définir, en chaque jour n et pour tout débit journalier Q_n :

2) ΔM_n (kg) = Q_n Δc (Q) 86,4

avec : Δc (Q) = écart de concentration pour le débit Q au jour n, en mg/l

Annuellement, on a :

2') $$\Delta M_{tot} = \sum_{n=1}^{365} \Delta M_n$$, à partir des 365 valeurs ΔM_n obtenues.

Par exemple, pour le cycle du 1er avril 1969 au 31 mars 1970 de AREUSE, nous aurions (Tableau 43) :

mois	nombre de jours	$CaCO_3$ (C3) d'après 1)	$\Delta CaCO_3$ d'après 2)
AVRIL	30	6.115.692,3771	- 475.758,0313
MAI	31	2.389.474,2863	- 47.712,4914
JUIN	30	3.362.366,5732	- 48.746,4309
JUILLET	31	1.797.436,5512	+ 27.653,5027
AOUT	31	1.702.706,2086	+ 11.028,3195
SEPTEMBRE	30	2.415.886,2996	- 6.858,4932
OCTOBRE	31	698.636,3088	+ 24.688,0380
NOVEMBRE	30	1.683.142,0175	+ 26.133,8044
DECEMBRE	31	1.562.584,4429	+ 8.621,2155
JANVIER	31	2.861.637,9655	- 46.524,2841
FEVRIER	28	5.716.041,1763	- 734.646,4216
MARS	31	2.037.621,7860	- 7.751,9730
total	365	32.343.225,9930kg	-1.269.873,2454 kg
	soit : 32.343 tonnes		- 1.270 tonnes

Bilan final : 32.343 - 1.270 = 31.073 tonnes $CaCO_3$

Tableau 43 (page précédente). Exemple de bilan corrigé pour un paramètre ($CaCO_3$ de C3) influencé par l'activité biologique dans les sols. Source de l'Areuse, cycle 1969-70

Dans ce cas, la correction est de - 3,9 %. Pour le même paramètre, les corrections d'autres cycles sont :

AREUSE 68 - 69 : - 4,7 %
NOIRAI 69 - 70 : - 2,6 %
NOIRAI 70 - 71 : - 2,1 %

Ce mode de calcul a été utilisé essentiellement pour le carbonate de calcium, à partir des duretés totales.

Lorsqu'une bonne corrélation définit un paramètre y par rapport à C3, sous la forme : y = A + B C3, nous avons vérifié que le rapport des teneurs moyennes $\bar{y}/\overline{C3}$ permettait de calculer le bilan de l'élément y, de façon simple :

3) $$M_{y\ tot} = M_{C3\ tot} \frac{\bar{y}}{\overline{C3}}$$

avec : $M_{y\ tot}$ = tonnage annuel de l'élément y (bilans corrigés)
$M_{C3\ tot}$ = tonnage annuel de $CaCO_3$, à partir des duretés totales

Dans chaque cas, il a été vérifié que le rapport $\bar{y}/\overline{C3}$ variait très peu sur toute la gamme des valeurs. Ce mode de calcul a été utilisé pour les bilans en $CaCO_3$ tirés des duretés temporaires et des résidus secs, ainsi que ceux en calcium et magnésium.

Pour le calcium, dont on se souvient qu'il existe deux modes de détermination (chapitre 2), le bilan 69 - 70 de AREUSE sera, par exemple, calculé ainsi :

Mode A , à partir de C3 et Mg^{++} :

On a tout d'abord la relation : $[Ca^{++}] = [Me^{++}] - [Mg^{++}]$

La concentration de Ca^{++}, en mg/l, est donnée par :

$$mg/l\ Ca^{++} = [Ca^{++}]\ 40.10^3$$

d'où : $$mg/l\ Ca^{++} = \{[Me^{++}] - [Mg^{++}]\}\ 40.10^3$$

avec : $[Me^{++}] = mg/l\ C3\ .10^{-5}$
et : $[Mg^{++}] = mg/l\ Mg^{++}\ 4,11.10^{-5}$

Il vient finalement :

$$mg/l\ Ca^{++} = 0{,}4\ mg/l\ C3 - 1{,}64\ mg/l\ Mg^{++}$$

La concentration en magnésium étant reliée linéairement à la dureté totale, avec un coefficient de corrélation de 0,65 (102 valeurs), il est légitime de calculer l'exportation totale en calcium comme suit :

$$M_{Ca} = M_{C3}\ \frac{\overline{Ca}^{++}}{\overline{C3}} = M_{C3}\ \frac{0{,}4\ \overline{C3} - 1{,}64\ \overline{Mg}^{++}}{\overline{C3}}$$

Pour le cas choisi : M_{Ca} = 31.073 x 0,3738 = 11.615 tonnes/an

Mode B, à partir de C3 et Ca^{++}_{SAA} :

A partir de 100 couples, Ca^{++}_{SAA} est relié linéairement à C3, avec un coefficient de corrélation de 0,70. Les concentrations moyennes en calcium et carbonate de calcium donnent alors :

$$M_{Ca} = M_{C3}\ \frac{\overline{Ca}^{++}_{SAA}}{\overline{C3}} = M_{C3}\ 0{,}3746 = 31.073 \times 0{,}3746 = 11.640 \text{ tonnes/an}$$

Ces deux résultats sont presque identiques.

Bilans sur la base de la relation concentration - débit

Si l'élément chimique considéré échappe au contrôle du CO_2 dans les sols, il faut considérer les relations : $c = A \mp B \log Q$ ou $c = A \mp B\ Q$ telles qu'elles sont définies au chapitre 5, sous-chapitre 2. La quantité exportée par l'exutoire au jour n est alors donnée par :

4) $M_n\ (kg) = Q_n\ c(Q)\ 86{,}4$ où c(Q) est la concentration de l'élément pour le débit journalier moyen considéré.

La matière totale exportée durant le cycle est donnée par la somme des 365 valeurs journalières obtenues :

4') $M_{tot} = \sum_{n=1}^{365} M_n$

On peut éventuellement tenter une simplification, en prenant par exemple des valeurs mensuelles de Q (m^3/s) et leurs concentrations correspondantes. A la limite, le débit annuel moyen pourrait être utilisé, en même temps que sa concentration correspondante. Les différents modes donnent (au Tableau 44) les exportations Mg^{++} suivantes pour le cycle 68 - 69 de AREUSE :

mois	nombre de jours	I Mg^{++} d'après 4) chaque débit journalier moyen considéré	II Mg^{++} d'après 4) chaque débit mensuel moyen considéré	écart mensuel %
AVRIL	30	88.293,1966	90.069,4080	+ 2,0
MAI	31	37.097,2560	39.033,3945	+ 5,2
JUIN	30	22.633,8438	23.457,6000	+ 3,6
JUILLET	31	26.972,4803	27.451,4572	+ 1,7
AOUT	31	62.979,1887	69.351,8112	+10,1
SEPTEMBRE	30	67.939,2743	71.165,9520	+ 4,7
OCTOBRE	31	28.598,8052	29.852,3750	+ 4,3
NOVEMBRE	30	26.744,2464	28.339,8912	+ 5,9
DECEMBRE	31	33.083,1207	37.315,4688	+12,8
JANVIER	31	20.152,3065	20.645,1072	+ 2,4
FEVRIER	28	18.847,6749	19.618,7443	+ 4,0
MARS	31	58.547,1969	65.682,4032	+12,2
total	365	491.888,5903 kg	521.983,6126 kg	+ 6,1 %
	soit :	492 tonnes	522 tonnes	écart annuel sur I
III Mg^{++} d'après 4) débit moyen du cycle annuel considéré			547.879,6584 kg 548 tonnes	
écart annuel sur I : + 11,4 %				
IV Mg^{++} d'après 3) sur la base du bilan C3 non corrigé			614 tonnes	
V Mg^{++} d'après 3) sur la base du bilan C3 corrigé			585 tonnes	

Tableau 44. Quantités de magnésium exportées par la source de l'Areuse, du 1er avril 1968 au 31 mars 1969, selon divers modes de calcul

On voit que les écarts peuvent être considérables.

Par analogie, le cycle 69 - 70 pourrait cependant être calculé selon le mode simplifié (chaque débit mensuel moyen et concentration correspondante), corrigé du coefficient 100/106,1 *. On obtient : $\frac{466 \times 100}{106,1} \cong 439$ tonnes

En prenant, au contraire, les 365 valeurs journalières, le chiffre obtenu est : 441 tonnes.

Lorsque la relation concentration - débit est mal définie, le

* le résultat II du Tableau 44 représente les 106,1 % du résultat I

mode simplifié est utilisé :

5) $$M_{mensuel}\ (kg) = Q_{mensuel}\ c(Q)\ 86{,}4\ n$$

avec : c(Q) = concentration de l'élément pour le débit mensuel moyen considéré

et : n = nombre de jours dans le mois considéré

puis : $$M_{tot} = \sum_{1}^{12} M_{mensuel} \qquad 5')$$

ou encore, mais seulement si la relation concentration - débit n'est pas définie :

6) $$M_{mensuel}\ (kg) = Q_{mensuel}\ \bar{c}\ 86{,}4\ n$$

avec : $\bar{c}$ = concentration moyenne

puis la somme sur les 12 mois.

La plupart du temps, les résultats sont peu différents, en raison des faibles écarts-type relatifs de c , par rapport à ceux de Q.

1.2. Résultats

Les poids des différentes matières exportées annuellement aux sources de l'Areuse et de la Noiraigue ont été déterminés, en choisissant la méthode la mieux appropriée à chacune d'entre elles. Ces résultats figurent au Tableau 45, sans que le mode de calcul ne soit indiqué. Si plusieurs valeurs peuvent être retenues, celle qui nous paraît la mieux ajustée est soulignée.

Sachant que les cycles 69 - 70 correspondent à une période sèche et les cycles 68 - 69, 70 - 71 à des périodes humides, il ressort de ces résultats que l'exportation augmente avec l'intensité des précipitations, conformément à l'évolution des débits chimiques. Ce constat est en accord avec presque tous les auteurs et notamment MUXART et STCHOUZKOY (1969), GAMS (1967), qui travaillent sur la base des résultats de CORBEL.

Pour tous les constituants dont l'origine peut être attribuée, en grande partie, à la zone superficielle, le bassin supérieur de l'Areuse marque une prédominance sur celui de la Noiraigue, concernant le tonnage évacué au km^2. Une seule exception majeure à cette règle : la silice.[1] Nous attribuons ce fait à la part importante que prennent les tourbières et leurs niveaux sous-jacents dans la Vallée de La Sagne et des Ponts. L'infiltration

1) Il n'est pas exclu qu'une grande partie de cette silice provienne alors des eaux ruisselant le long des combes argoviennes bordant le bassin de la Noiraigue, selon BURGER (communication orale).

matière	Bassin sup. de l'Areuse				Bassin de la Noiraigue			
	cycle 68-69		cycle 69-70		cycle 69-70		cycle 70-71	
	tonnes /an	au km^2	tonnes /an	au km^2	tonnes /an	au km^2	tonnes /an	au km^2
Résidu sec	41.270	324	34.833	274	15.705	230	17.266	252
C3 (en $CaCO_3$)	36.815	289	31.073	244	14.318	209	15.741	230
TAC (en $CaCO_3$)	35.272	277	29.771	234	13.641	199	14.996	219
Ca^{++}	13.761	108	11.615	91	5.341	78	5.871	86
	13.791	108	11.640	92	5.260	77	5.783	85
Mg^{++}	585	4,6	494	3,9	235	3,4	258	3,8
	492	3,9	441	3,5	193	2,8	212	3,1
Sr^{++}	29	0,23	27	0,21	17	0,25	19	0,28
Na^{+}	143	1,1	130	1,0	67	1,0	75	1,1
K^{+}	119	0,9	107	0,8	62	0,9	71	1,0
SO_4^{--}	869	6,8	780	6,1	303	4,4	353	5,2
	936	7,4	805	6,3				
NO_3^{-}	473	3,7	413	3,2	207	3,0	249	3,6
	456	3,6	401	3,2				
	493	3,9	424	3,3				
Cl^{-}	239	1,9	237	1,9	158	2,3	180	2,6
	306	2,4	293	2,3	159	2,3	185	2,7
	412	3,2	355	2,8	167	2,4	194	2,8
SiO_2	352	2,8	311	2,4	221	3,2	253	3,7
Fe^{++}	---		---		5	0,07	5	0,07

Tableau 45. Matière exportée annuellement (du 1er avril au 31 mars) par deux bassins - type du karst jurassien. Les cycles 69 - 70 correspondent à une période sèche, les cycles 68 - 69 et 70 - 71 à des périodes pluvieuses.

dispersée y est, en effet, fort diminuée, au profit d'une infiltration ponctuelle globalement[1] moins agissante.

A partir des résultats du Tableau 45, et en retenant les

1) Localement, les eaux chargées en matières humiques auront, cependant, un pouvoir corrodant accru en profondeur.

valeurs soulignées, les sommes cationiques et anioniques se présentent ainsi (Tableau 46) :

Eg/an x 10^{-4}	AREUSE		NOIRAIGUE	
	cycle 68-69	cycle 69-70	cycle 69-70	cycle 70-71
cations	73.858	62.613	28.342	31.172
anions (H_4SiO_4 compris)	73.981 (74.917)	62.659 (63.480)	28.692 (29.280)	31.618 (32.291)
écart	123 (1.059)	46 (861)	350 (938)	446 (1.119)
en % sur cations	0,16 (1,43)	0,07 (1,36)	1,23 (3,31)	1,43 (3,59)

Tableau 46. Balance des sommes cationiques et anioniques (en Eg) annuelles aux sources de l'Areuse et de la Noiraigue. Les valeurs des bicarbonates ont été calculées à partir du TAC. Les valeurs entre parenthèses indiquent que la silice a été prise en considération.

Ces balances nous paraissent suffisamment équilibrées pour que nos méthodes de calcul du bilan soient tenues pour valables. Les écarts sont plus grands pour la Noiraigue que pour l'Areuse. Les raisons nous en échappent, hormis la perturbation éventuelle des déterminations analytiques par la présence d'acides humiques.

2. ALTERATION SUPERFICIELLE ET ALTERATION PROFONDE

Les tonnages au km^2 exprimés dans le Tableau 46 proviennent de la zone non saturée du Malm (sols + calcaire immédiatement sous-jacent) dans des proportions qui ont été fixées au chapitre 4, sous-chapitre 2. Déduction faite des apports atmosphériques, ces proportions sont : calcium : 86,5 %, magnésium : 44,7 %, strontium : 23 %, sodium : 25,5 %, potassium : 6 %, fer : 0 %, bicarbonates : 83,6 %, sulfates : 36 %, nitrates : 52 %, chlorures : 30 %, silice : 86 %.

Avec une très bonne approximation, l'ablation superficielle moyenne, sur les bassins étudiés, peut être calculée sur la base des tonnages en $CaCO_3$, exprimés à partir des duretés totales, corrigés du coefficient 0,85.* Selon les valeurs de PERSOZ (in KIRALY, 1973), les calcaires du Malm contiennent moins de 1,5 % de MgO et un résidu insoluble inférieur à 2 % (sauf pour le Séquanien inférieur, qui peut atteindre 6 %). On consultera, à ce sujet, le Tableau 2.

Au vu de la prédominance très large des affleurements calcaires d'origine jurassique - en particulier le Kimméridgien - dans le bassin supérieur de l'Areuse (pourcentage légèrement plus faible dans celui de la Noiraigue), il est légitime de prendre 2,7 g/cm^3 comme densité "réelle" de ces surfaces, bien qu'une valeur légèrement inférieure, dite de "densité apparente" ou densité en grand, tiendrait mieux compte des diaclases ouvertes et fermées.

Nous obtenons les valeurs d'ablation superficielle suivantes :

bassin de l'Areuse	: cycle pluvieux	: 0,091 mm/an
	cycle sec	: 0,077 mm/an
bassin de la Noiraigue	: cycle pluvieux	: 0,072 mm/an
	cycle sec	: 0,066 mm/an

Ces résultats sont dans l'ordre de grandeur de ceux obtenus par de nombreux auteurs. Pour l'altération totale, dans le bassin de l'Areuse, BURGER (1959, p : 261) donne 0,09 à 0,1 mm/an suivant la dureté considérée et SCHARDT 0,07 à 0,1 mm/an. BIROT et CAVAILLE estiment cette dissolution à 0,1 et 0,065 mm/an dans les Causses du Quercy, CORBEL de 0,12 à 0,24 mm/an pour le Vercors. Toutes ces valeurs sont citées par AUBERT (1967), lequel prend, sur la base de 0,1 mm/an d'altération totale, 0,05 à 0,06 mm annuels de tranche d'ablation superficielle. Cette valeur est sensiblement augmentée lorsque la zone non saturée est prise au-delà du contact sol - calcaire. Elle approche alors, très sensiblement, nos résultats.

* compromis entre les 86,5 % du calcium et les 83,6 % des bicarbonates, tels que définis au paragraphe précédent

La part de l'altération profonde dépend essentiellement de la nature de la couverture et de la vitesse des infiltrations. Elle atteint vraisemblablement son maximum dans les karsts dénudés fortement arrosés. A l'opposé, les bassins que nous avons étudiés devraient constituer un cas limite. Si, sur le $CaCO_3$ total exporté par la source de l'Areuse, on retient une proportion de 12 % pour la fraction dissoute en profondeur, la tranche calcaire éliminée en zone noyée est comprise entre 0,009 et 0,013 mm par an. Cette gamme n'est que moyenne. En réalité, certaines zones sont susceptibles de présenter une dissolution plus intense, puisque, ailleurs et localement, l'incrustation l'emporte sur la corrosion. Dès lors, le transfert effectif de matière à l'intérieur d'un système karstique est certainement bien plus important que l'exportation elle-même. De plus, 53 % du magnésium exporté à l'exutoire, soit plus de 1,5 tonnes par km^2 et par an sont dissous en zone noyée. En tenant compte des indices de saturation établis au chapitre 7, sous-chapitre 3, la dissolution des dolomies est très intense dans la partie de l'aquifère prospectée par les piézomètres, mais elle devrait s'accompagner d'une précipitation de la calcite. Dès lors, la notion de transfert peut être doublée de la notion de "substitution" calcium - magnésium au sein de la roche encaissante.

Chapitre 7

AGRESSIVITE DES EAUX VIS A VIS DES CARBONATES

1. APPROCHE DU SYSTEME CO_2 - H_2O - CARBONATES

1.1. Etat actuel des recherches

Au cours de ces dernières années, de nombreux travaux traitant de l'étude du système CO_2 - H_2O - carbonates ont été publiés, les karstologues ayant pris, dans ce domaine, le relais des techniciens préoccupés par les problèmes d'incrustation et d'agressivité des eaux dans les réseaux de canalisation et les installations sanitaires. Passer en revue l'ensemble des publications en la matière, constituerait un ouvrage en soi.

Concernant l'étude statique du système, peu de découvertes vraiment nouvelles ont été faites depuis TILLMANS (1932) et LANGELIER (1936). Les travaux ultérieurs ont essentiellement consisté à préciser et maîtriser les points suivants :

1. Nouvelles déterminations de constantes. Citons, pour mémoire : HARNED et SCHOLE (1941), HARNED et DAVIS (1943), SCHMITT (1955), ZEHENDER, STUMM et FISCHER (1956), MARONNY (1961), ROQUES (1964), STCHOUZKOY - MUXART (1971), JACOBSON et LANGMUIR (1972), etc...
2. Choix des variables et simplifications théoriques : ROQUES (1964), SCHOELLER (1962 et 1969).
3. Influence des ions étrangers; vérification des données sur des solutions prélevées "in situ" : TERJESEN et al. (1961), KITANO (1962), CIGNA et VIDO (1963), HOLLAND et al. (1963), ROQUES (1964), STENNER (1969), MIOTKE et PALMER (1972), PICKNETT (1972).
4. Applications régionales : BACK (1961 et 1963), ROQUES (1963), HOLLAND et al. (1964), BACK et al. (1966), JACOBSON et LANGMUIR (1970), SHUSTER et WHITE (1971).

L'étude cinétique du système n'a été réalisée que tardivement et avec de rapides progrès. On consultera, à ce sujet, les travaux de WEYL (1958), ROQUES (1964), GIROU (1970), GIROU et ROQUES (1971).

En dernier ressort, l'application des théories du transfert de masse (ROQUES, 1969) et celles de la diffusion chimique devraient permettre de résoudre certains problèmes en suspens.

1.2. Renvoi bibliographique

Nous ne reprendrons pas l'ensemble des méthodes de résolution propres au système concerné. Plusieurs relations d'équilibre seront simplement exprimées au fur et à mesure des problèmes étudiés et dans certaines limites de leur champ d'application. Le lecteur consultera avec profit les revues synthétiques de CARO (1965) et BURGER (1972).

1.3. Méthodes de résolution

L'étude physico-chimique du système CO_2 - H_2O - carbonates est particulièrement intéressante - mais complexe aussi - en raison de la présence simultanée des trois phases, solide, liquide et gazeuse. On peut scinder les problèmes, en considérant trois chaînes réactionnelles distinctes, mais non indépendantes, à savoir :

a) l'interface gaz - liquide qui régit les échanges du gaz carbonique entre l'eau et l'atmosphère,

b) la phase aqueuse, essentiellement dominée par la mise en équilibre : anhydride carbonique - bicarbonate - carbonate,

c) l'interface liquide - solide où s'ébauche la mise en solution des différents minéraux carbonatés (calcite, év. aragonite, dolomite, nesquehonite : $MgCO_3.3\ H_2O$), jusqu'à l'éventuelle mise à l'équilibre.

En première analyse, tout le système est donc conditionné par la pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère en contact avec la phase aqueuse et par son évolution dans cette dernière. Le rapport de ces pressions dépend naturellement d'un nombre important de facteurs, qui ressortent d'autres considérations que celles purement physico-chimiques. Au nombre de ceux-ci, on peut citer : l'altitude et la position géographique des bassins, la nature de la couverture pédologique, l'activité biologique, la configuration des veines liquides et gazeuses, celle du substratum solide, le confinement. La température, qui découle de plusieurs de ces facteurs, est primordiale en soi et en raison de la Loi de HENRY qui relie la teneur en CO_2 dissous à la pression de ce gaz dans la phase atmosphérique en équilibre.

Le premier objectif de ce chapitre consistera à déterminer la nature de ces relations d'échange. Il sera tout d'abord traité par mesure directe du CO_2 dans les deux phases. Nous verrons ensuite que la répartition du CO_2 dans les eaux jurassiennes peut fort bien s'exprimer à l'aide des variables (non indépendantes) pH et $[Ca^{++}]_T$ [1], pourvu que l'équilibre soit suffisamment approché.

En second lieu, le degré d'agressivité vis à vis des carbonates de calcium et magnésium sera examiné, aux divers niveaux de notre bassin témoin. Les diverses méthodes théoriques, permettant d'approcher l'indice de saturation réel, seront confrontées avec quelques essais expérimentaux réalisés sur le terrain et in vitro. Des questions particulières, telles que la "corrosion par mélange des eaux" et l'influence des substances humiques seront également traitées.
L'application des divers résultats obtenus par ces méthodes devrait permettre de situer l'évolution actuelle du karst jurassien.

2. REPARTITION DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE

2.1. Variation du CO_2 dans l'atmosphère

2.1.1. Atmosphère libre

La répartition du CO_2 dans l'atmosphère libre varie dans l'espace et dans le temps, autour d'une valeur moyenne, admise comme étant égale à 3.10^{-4} atm. Nous nous sommes intéressé à la valeur au sol. Au sein d'une unité géographique donnée (altitude et couvert végétal semblables), la variation peut être considérable, même au cours d'une période restreinte, à condition que la météorologie change. Les mesures ci-dessous (Tableau 47) ont été réalisées à l'emplacement des forages implantés dans les bassins plus spécialement étudiés. La couverture est uniformément faite de pâturages; les altitudes sont relativement semblables (voir chapitre 2, sous-chapitre 1). Les mesures ont été réalisées au moyen de l'électrode à diffusion, à moins de 50 cm du sol.

Au vu de ces résultats, les précipitations paraissent recharger l'atmosphère en CO_2. Cette recharge peut être expliquée de deux manières :

---

1) $[Ca^{++}]_T$ signifie que le paramètre Ca^{++} est associé au pH par une relation qui dépend de la température.

DATE	HEURE	EMPLACEMENT	P CO_2 atm (atm)	Précipitations (mm/jour)		Températures moy.
				Brévine	Ponts-de-Martel	Ponts-de-Martel
17.8.71	10.00	La Brévine	$4,7.10^{-5}$	0,0	0,0	17,8° C
17.8.71	15.00	Les Verrières	$4,7.10^{-5}$			
18.8.71	11.30	Le Brouillet	$4,7.10^{-5}$	0,2	0,0	20,9° C
18.8.71	15.30	Le Cachot	$8,8.10^{-5}$			
19.8.71	10.45	La Clef-d'Or	$8,8.10^{-5}$	20,3	8,9	20,6° C
19.8.71	15.00	Martel-Dernier	$8,8.10^{-5}$			
20.8.71	10.00	Les Cugnets	$3,3.10^{-4}$	17,5	25,2	12,1° C
23.8.71	10.00	Miéville	$3,3.10^{-4}$	0,0	0,0	12,4° C
23.8.71	16.00	Petit-Martel	$2,2.10^{-4}$			
24.8.71	10.00	Brot-Dessus	$2,0.10^{-3}$	0,0	0,2	10,3° C
				(Schweizerische Meteorologische Zentralanstalt)		(Office Fédéral Ec. Hydraulique)

Tableau 47. Evolution de P CO_2 atmosphérique par modification des conditions atmosphériques. Valeurs prises à moins de 50 cm du sol.

a) par la recrudescence de l'activité biologique dans les sols, telle qu'elle se manifeste lorsque des averses surviennent après une sécheresse prolongée (phénomène déjà évoqué au chapitre 5); dans ce cas, un fort gradient de P CO_2 devrait exister dans les couches les plus inférieures de l'atmosphère;

b) par la recharge de l'atmosphère au moyen d'anhydride carbonique importé des précipitations; mais cette recharge ne saurait aller trop au-delà de 3.10^{-4} atm, malgré la forte teneur des eaux de pluies signalée par CARO (1965, p : 59).

Nous avons publié par ailleurs (MISEREZ, 1969) toute une série de résultats donnant la pression partielle du CO_2 atmosphérique, à l'altitude des hautes vallées jurassiennes et à celles des niveaux de base. Avant toutes choses, il faut mentionner la valeur essentiellement relative de ces premières mesures, en raison d'un manque de points à l'étalonnage vers les faibles valeurs. De plus, si l'électrode employée présente un intérêt considérable lorsqu'il s'agit de comparer les deux pressions partielles (atmosphérique et aqueuse) à l'interface, elle a, en revanche, tous les aléas propres à des déterminations de type logarithmique. Ces résultats sont cependant repris ci-dessous (Tableau 48) et l'incertitude qui règne, quant à leur réelle signification (en valeur absolue), n'enlève rien aux

comparaisons intéressantes qui peuvent être faites entre eux. Nous avons retenu les chiffres qui se rapportent à une même saison (février - mars 1969); les régions concernées sont classées par altitudes décroissantes; le couvert végétal est très variable et les mesures sont faites à moins de 50 cm du sol; les températures de l'air sont comprises entre -5° C et +10°C:

Région	Alt.	P CO_2 (atm) + ΔP CO_2 1)
Vallée de La Brévine	env1050m	$8,0.10^{-4}$ à $3,4.10^{-3}$ 2)
Vallée des Verrières	930m	$9,2.10^{-4}$
Vallon de Saint-Imier, BE	750m	$4,9.10^{-3}$ à $5,8.10^{-3}$
Val-de-Travers, NE	730-790m	$1,8.10^{-3}$ à $3,9.10^{-3}$ 3)
Pied sud du Mont-Tendre, VD	env 700m	$3,3.10^{-3}$ à $4,9.10^{-3}$
Gorges de l'Areuse, NE	env 600m	$1,1.10^{-2}$
Gorges du Pichoux, BE	env 550m	$3,0.10^{-3}$
Pied du Jura, Entre-deux-Lacs, NE etBE	450-550m	$2,2.10^{-3}$ à $1,1.10^{-2}$
Vallée du Doubs, BE	400-500m	$1,8.10^{-3}$ à $2,7.10^{-3}$
Aroie, BE	380-450m	$3,0.10^{-3}$ à $3,3.10^{-3}$

Tableau 48. Valeurs de P CO_2 au sol, en fonction de l'altitude et par régions

Notes au Tableau 48

1) ΔP CO_2 est une constante, augmentant probablement les résultats d'une valeur inférieure à une puissance de dix, au plus

2) En octobre - novembre 1968, les valeurs sont de $2,6.10^{-3}$ à $8,7.10^{-3}$

3) Valeur exceptionnelle : $2,2.10^{-2}$

L'évolution tient partiellement compte de l'altitude, tout comme celle des pressions équilibrantes à l'exutoire d'ailleurs (ROQUES, 1963, p : 176 et SCHOELLER, in loc. cit.). Mais les variations régionales peuvent être considérables. Malgré l'incertitude évoquée ci-dessus, ces valeurs atmosphériques sont d'une puissance de dix inférieures aux pressions équilibrantes des eaux souterraines. Elles restent néanmoins bien supérieures aux valeurs généralement admises dans l'atmosphère. Cela n'est pas étonnant. CARO (1965, p : 60) relève que la diffusion de CO_2 produit dans le sol est généralement rapide et importante, sinon ce sol deviendrait rapidement asphyxiant. Ainsi, HOPEN et RIES (in loc. cit.) mesurent jusqu'à plus de 1 % volume de gaz carbonique, 5 cm au-dessus d'un terrain sableux très pauvre en matières organiques.

Au nombre des facteurs qui modifient cette diffusion, on peut citer l'humidité du sol (facteur asphyxiant) et le sens des écoulements d'air. C'est ainsi qu'un courant aspirant, tel qu'il existe en été sur les massifs, pourra évacuer le CO_2 biologique, même produit en quantités intenses, vers l'intérieur de la roche fissurée. Les premières valeurs du Tableau 47 illustrent probablement ce phénomène, combiné à une action photosynthétique importante. Dans le cas contraire, illustré par des courants fluant vers l'extérieur, "l'expiration" du CO_2 sera favorisée.

Si nous reprenons les valeurs exprimées ci-dessus, les plus élevées d'entre elles ont également pu être influencées par les émergences toutes proches (les mesures ont été effectuées à proximité immédiate de celles-ci). D'autres sont localement très hautes en raison d'une topographie encaissée, piégeant le CO_2 (cas des Gorges de l'Areuse). C'est un effet de densité.

Comme conclusion à ce paragraphe, nous retiendrons la notion de karst "enrobé" par une pellicule d'air à grande teneur en CO_2. Cette enveloppe devrait partiellement disparaître lorsque la surface est très exposée aux vents. L'épaisseur de la couche carbonique sédimentée au-dessus et autour d'un massif calcaire est peut-être suffisante pour expliquer la dissolution cutanée, même en cas d'absence locale de sols. Nous avons toujours été frappé de l'acidité des eaux de pluie, dont une bonne part peut être attribuée aux ions bicarbonates, hydratés à partir du CO_2. Effectuant toute une série de déterminations dans de l'eau de pluie et de l'eau de fonte des névés, ROQUES (1962b,p : 466) est très étonné de calculer des valeurs de P CO_2 échelonnées entre 2.10^{-3} et 3.10^{-2} atm. Au vu de la valeur 3.10^{-4} admise dans l'atmosphère, il en vient à douter de la "réalité physique" de ses résultats. A la lueur des nôtres, nous serions plutôt enclin à douter de la signification réelle, au niveau de la surface topographique, de cette valeur 3.10^{-4}. Considérant la rapidité du temps de réponse de la première chaîne du système CO_2 - H_2O - carbonates, l'eau de pluie, prise au sol, serait, à notre avis, susceptible de représenter la valeur réelle du CO_2 atmosphérique peu au-dessus de la surface.

2.1.2. Atmosphère souterraine

A partir des sols, dont la P CO_2 de l'air devrait être de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-1} atm au moins (HOLLAND et al., 1964), les pressions

partielles dans la phase atmosphérique sont sensées décroître graduellement par cession de l'anhydride à la phase aqueuse. Des gradients inverses sont cependant signalés par EK et al. (1968), dans des cavités où la stagnation du gaz est possible. A la hauteur du niveau piézométrique, l'équilibre à l'interface devrait être réalisé et, sauf intervention de mécanismes spéciaux (dégradation de substances humiques), la P CO_2 aqueuse aux exutoires représente l'ambiance générale dans la partie basse de la zone non saturée. Nous examinerons ces conditions un peu plus loin. Quelques mesures directes ont néanmoins pu être réalisées lorsque l'accès au milieu souterrain était possible. A la grotte de la Cascade (Môtiers, Val-de-Travers), dont le niveau le plus bas constitue un regard sur la nappe, les valeurs étaient comprises entre $4,9.10^{-3}$ et $1,6.10^{-2}$ en février 1969. La plupart des porches de grottes ont une atmosphère sensiblement enrichie en CO_2 par rapport à l'extérieur. Dans le tunnel de captage des Moyats (gorges de l'Areuse), on enregistre un gradient décroissant vers l'extérieur. A 400 m de l'orifice, l'interface gaz - liquide est équilibré. Au fond du gouffre de Sainte-Anne (Franche-Comté; profondeur : -100 m), à la sortie du tunnel des Moyats et à celle de la grotte de La Motte (vallée du Doubs), les teneurs sont identiquement égales à $7,2.10^{-3}$, en février 1969.

Ces mesures sont naturellement trop isolées pour permettre des conclusions. Nous tiendrons plutôt compte des pressions équilibrantes dans les eaux qui parcourent ces réseaux souterrains, à la manière de HOLLAND (loc. cit.) ou de ROQUES (1963).

2.2. Variation du CO_2 dans la phase aqueuse

2.2.1. P CO_2 mesurée et P CO_2 d'équilibre

Dans une première phase, il est certes utile de confronter les lois de l'équilibre thermodynamique avec la réalité expérimentale. Ce chapitre est extrait de MISEREZ (1969).

Calcul de P CO_2 théorique

On peut caractériser le système CO_2 - H_2O - $CaCO_3$ supposé à l'équilibre (ce qui est rapidement le cas pour les eaux étudiées), en exprimant la variable P CO_2 à l'aide des variables (non indépendantes) suivantes : pH, $[Ca^{++}]$.

Le calcul, résumé ci-dessous, est tiré de ROQUES (1963).

A partir de : $$\frac{(HCO_3^-)(H^+)}{(CO_2)} = 10^{-kl}$$

on tire : $(HCO_3^-) = 10^{pH - kl}\ (CO_2)$, puis, en remplaçant l'activité du ion bicarbonate par sa concentration, au moyen de : $(HCO_3^-) = [HCO_3^-]\ f_{HCO3}$, en introduisant la Loi de HENRY : $P\ CO_2 = D\ (CO_2)$, ainsi que la condition de neutralité électrique (simplifiée par le fait que le ion CO_3^{--} est négligeable face à HCO_3^- , pour tout pH inférieur à 8,3) :

$2\ [Ca^{++}] \cong [HCO_3^-]$, on obtient finalement :

$$\log P\ CO_2 = \underbrace{kl + \log D + \log 2}_{= A} + \log f_{HCO3} + \log [Ca^{++}] - pH$$

Les valeurs de A, qui dépendent légèrement de la température, sont données par ROQUES (loc. cit.). Pour le calcul de f_{HCO3} , la force ionique est prise comme étant égale à :

$$\mu = 1/2 \sum \nu_i^2\ c_i \cong 1/2 \left\{4\ [Ca^{++}] + [HCO_3^-]\right\} = 3\ [Ca^{++}]$$

Pour avoir des valeurs comparables à celles de l'auteur précité, $[Ca^{++}]$ est tiré du TAC : 1 mg/l $CaCO_3$ correspond à $[Ca^{++}] = 10^{-5}$ moles/l.

A titre d'exemple, voici deux calculs :

Pt. d'eau	T° C	pH	TAC	$[Ca^{++}]$	log $[Ca^{++}]$	$\mu = 3\ [Ca^{++}]$
Lison	8,15	7,12	205	$205{,}0.10^{-5}$	$\bar{3}{,}31175$	$615{,}0.10^{-5}$
Orbe	4,85	7,55	157,5	$157{,}5.10^{-5}$	$\bar{3}{,}19728$	$472{,}5.10^{-5}$

Pt. d'eau	f_{HCO3}	log f_{HCO3}	A (T° C)	log P CO_2	P CO_2 (atm)
Lison	0,915	$\bar{1}{,}961$	8,134	$\bar{2}{,}286$	$1{,}93.10^{-2}$
Orbe	0,925	$\bar{1}{,}966$	8,109	$\bar{3}{,}722$	$5{,}27.10^{-3}$

2.2.1.-1. <u>Corrélation P CO_2 mesurée - P CO_2 calculée</u>

Les valeurs P CO_2 ainsi calculées ont été confrontées avec le même paramètre mesuré au moyen de l'électrode Radiometer. Ces résultats figurent en 40. Ils concernent des échantillons

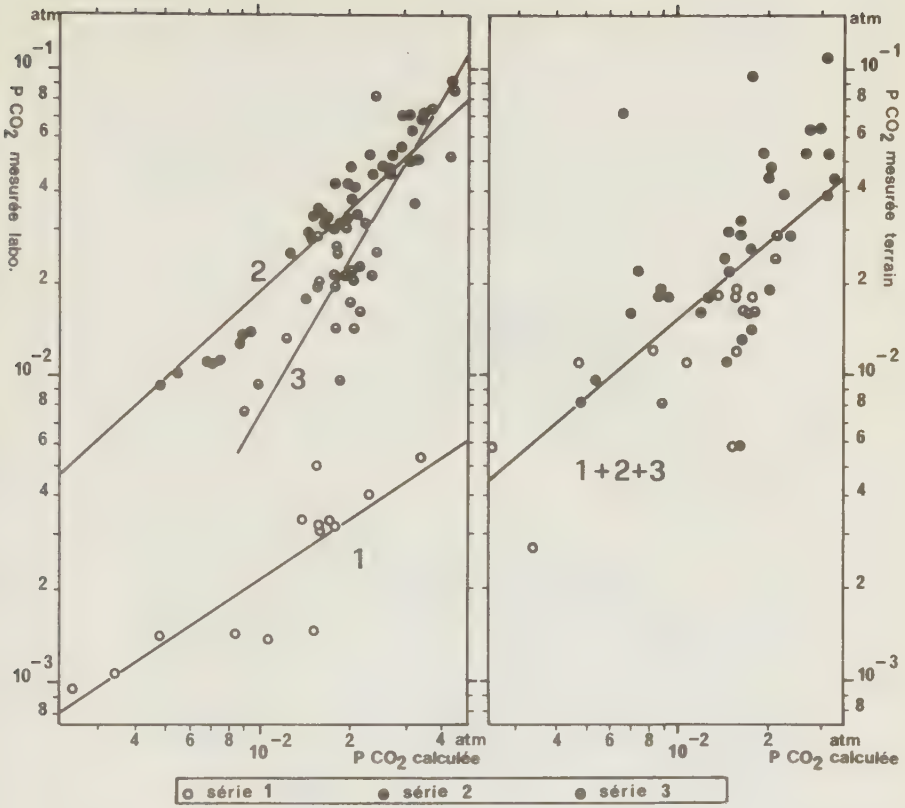


Figure 40. Corrélation P CO_2 mesurée - P CO_2 calculée

1 : (échantillons surgelés)	log y = 0,67 log x - 1,34	r=0,88
2 : (méthode standard)	log y = 0,89 log x + 0,06	r=0,89
3 : (voir texte)	log y = 1,70 log x + 1,27	r=0,94
1 + 2 + 3 :	log y = 0,86 log x - 0,09	r=0,76

dont la charge humique est faible et pour lesquels le temps de contact phase liquide - phase solide (le substratum) a été suffisamment prolongé, de telle sorte que les conditions d'équilibre ne sont pas loin d'être réalisées. Les corrélations log P CO_2 de l'eau, mesurée en laboratoire - log P CO_2 calculée sont de l'ordre de 0,90. Cet excellent résultat démontre à la fois la valeur de la méthode de mesure directe et celle des approximations de ROQUES, malgré les nombreux facteurs

négligés, dont la présence de ions étrangers. On constate cependant que les modes de mesure, de transport et de conservation jouent un rôle. Les échantillons surgelés (série 1) sont caractérisés par une droite déplacée vers des teneurs trop faibles de P CO_2 mesurée. La pente est également modifiée, mais la distribution des points autour de la droite n'est pas affectée. L'évasion du CO_2 lors de la congélation et, plus vraisemblablement, lors de la fusion de la glace est donc assez systématique. EK (1966) a déjà démontré le peu d'agressivité des eaux de fonte des glaciers.

La série 2 englobe des échantillons analysés de manière standard, au contraire de la série 3 dont la droite a une pente trop accentuée. 1)

Avec une dispersion plus marquée (r vaut 0,75) que dans les trois cas précédents, la relation log P CO_2 mesurée sur le terrain - log P CO_2 calculée peut cependant être caractérisée par une droite unique.

Sur la base de ces résultats, le couple pH, $[Ca^{++}]$ donne une bonne valeur de la pression réelle de gaz carbonique dans les solutions à l'équilibre. La méthode calculée est peut-être même préférable à la mesure directe, en vertu des considérations émises au chapitre 2. Théoriquement, l'amplitude des écarts entre mesures directe et indirecte devrait permettre d'évaluer le degré de saturation des eaux. En pratique, il y a trop d'aléas pour que cette méthode d'estimation puisse être retenue.

2.2.2. Gamme des eaux karstiques du Jura

2.2.2.-1. Tendances générales des pressions d'équilibre

L'étagement des pressions partielles calculées à l'émergence des eaux souterraines s'étend d'environ 5.10^{-3} à 5.10^{-2} atm. Nos limites englobent largement celles qui sont définies par ROQUES (1963) pour la Franche-Comté (Fig 41 a). Sur la base de quelque 50 exutoires différents, observés à deux reprises (automne 1968 et hiver 1969), et des évolutions saisonnières AREUSE, NOIRAI, SERJER et SEYON, les pressions d'équilibre (il en est de même pour les valeurs directement mesurées) ne révèlent pas grand-chose de la nature des circulations

1) La série 3 est celle de mesures effectuées sur le terrain (forages surtout) au moyen du pH-mètre de laboratoire alimenté par un groupe électrogène. Plusieurs facteurs défavorables ont joué, notamment la température de l'air, très basse, et qui maintenait le pH-mètre dans des conditions inhabituelles.

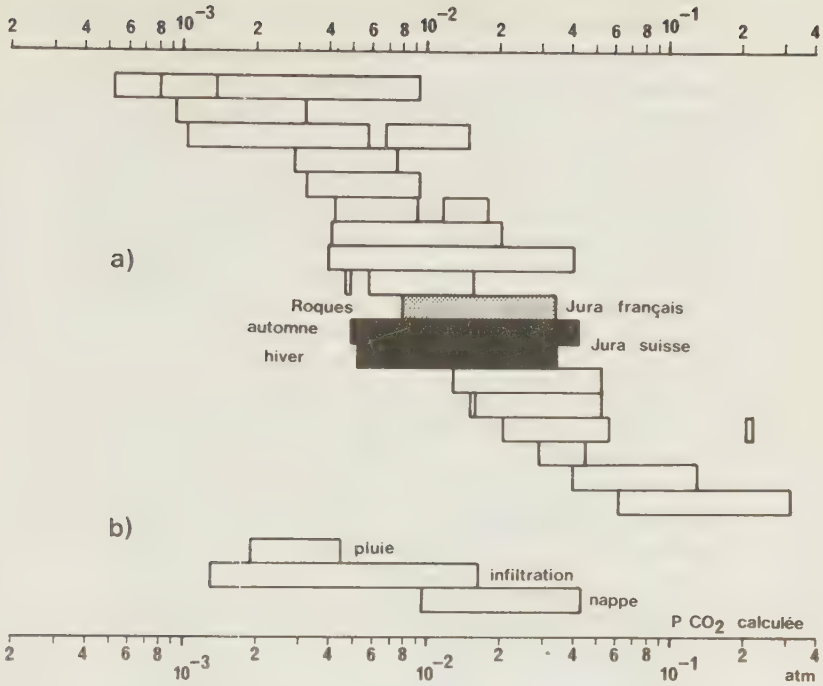


Figure 41. Etagement des P CO_2 calculées

En a) : sources jurassiennes par rapport à une série d'émergences groupées en régions (ROQUES, 1963) : de haut en bas, l'altitude est décroissante; de gauche à droite, on passe des réseaux de conduits aux réseaux de fissures.

En b) : valeurs à différents niveaux, prises dans le Jura suisse.

souterraines et de l'intensité de l'activité biologique au niveau de la rhizosphère. En particulier, l'altitude moyenne des bassins d'alimentation ou celle des niveaux de base peu être fort diverse, sans que P CO_2 puisse être différenciée. De même, des circulations de conduits ou des réseaux fortement ventilés n'ont pas obligatoirement un déficit de pression partielle par rapport à des circulations de fissures ou des réseaux largement noyés. L'un peut d'ailleurs compenser l'autre : ainsi la rivière souterraine de Milandre (Ajoie) -

cas extrême de réseau ventilé, à basse altitude et température élevée - est caractérisée par une P CO_2 moyenne à peine supérieure à la source du Fleurier (Val-de-Travers) : cas extrême de réseau confiné, à haute altitude et basse température. Episodiquement, le cas de Milandre n'est cependant pas loin de représenter la limite supérieure, en raison de la faible profondeur du niveau de base par rapport à la surface : $4{,}04.10^{-2}$ à fin septembre 1968. Cette valeur est pourtant dépassée lorsque des "regards" permettent d'observer directement les cours d'eau souterrains du Jura subtabulaire : $4{,}33.10^{-2}$ au Creux-Genaz (Haute-Ajoie), à la même date. C'est, en revanche, lorsque tous les facteurs concourent à établir de faibles pressions d'équilibre, que ces dernières sont effectivement observées; le cas de la résurgence de l'Orbe est probant : $5{,}27.10^{-3}$ atm, en février 1969, constitue la limite inférieure des gammes rencontrées. Un autre cas de très faible pression équilibrante est illustré par la source du Seyon dont l'alimentation est locale et, probablement, sous éboulis : valeurs proches de celles de l'Orbe.

Pour les valeurs détaillées, en février - mars 1969, on consultera MISEREZ (1969).

A titre comparatif, nous avons également fait figurer, en 41 b), les pressions d'équilibre prises à d'autres niveaux que l'exutoire. Les eaux d'infiltration (grottes et gouffres) prennent des valeurs dépendant largement des configurations locales. Les valeurs lesplus faibles signalent un contact étroit et prolongé avec une atmosphère ventilée. Celles qui sont les plus élevées sont largement dans le domaine moyen des gammes à l'exutoire : il s'agit alors de veines suffisamment compactes ou peu exposées à l'aération. Ce cas est le plus fréquent : il confirme l'importance de la zone non saturée de l'aquifère concernant la mise à l'équilibre. Le rôle des configurations locales sera examiné plus loin. Les valeurs en forage sont dans l'ordre de grandeur de celles à l'exutoire correspondant (Areuse); elles peuvent lui être localement supérieures ou inférieures. Celles des précipitations confirment les conclusions concernant l'atmosphère libre.

2.2.2.-2. Evolution verticale des pressions mesurées : exemple du bassin supérieur de l'Areuse

L'étagement des pressions partielles de CO_2 dans le bassin supérieur de l'Areuse figure en 42. Etant donné que l'équilibre ne peut, a priori, être tenu pour certain à tous les niveaux, nous avons retenu les P CO_2 mesurées. Cette précaution se justifie pleinement, dès que la charge humique est importante et le contenu en ions autres que Ca^{++} et HCO_3^- clairement établi.

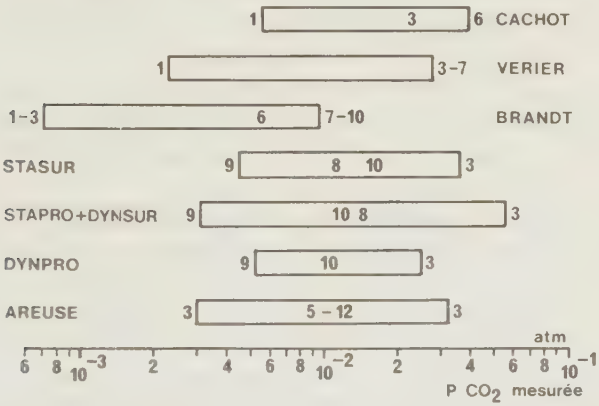


Figure 42. Etagement des P CO_2 mesurées dans le bassin supérieur de l'Areuse. Les chiffres indiquent l'évolution saisonnière (numéro du mois).

Des auteurs comme ROQUES (1963, p : 177) ou SCHOELLER (1965, p : 47) soulignent la décroissance de P CO_2 en fonction de la profondeur dans les solutions percolantes de la zone non saturée du karst. Ce fait peut être expliqué en comparant les séries CACHOT, VERIER et BRANDT :

De la série CACHOT à la série BRANDT, la consommation du stock de CO_2 organique des sols au profit de la dissolution de la roche mère est mise en évidence. La première série citée représente certainement le cas extrême de production biologique. Compte tenu du mode de détermination de P CO_2, la charge organique non décomposée n'entre pas en considération. Dans les faits, le rôle agressif de ces eaux est encore accru de deux facteurs :

- agressivité des groupes -COOH acides et possibilités

complexantes de la matière humique; ce facteur est immédiat

- production de CO_2 par oxydation ultérieure de cette matière; ce facteur n'intervient que plus tardivement et à l'intérieur de la nappe.

La série VERIER est caractéristique d'un contact sol - substratum relativement étroit et prolongé latéralement : la source de CO_2 biologique n'est pas coupée, mais sa consommation en est déjà effective.

Pour la série BRANDT, enfin, le contact avec la roche encaissante est total et les effets de l'horizon pédologique complètement effacés.

Dans ces trois cas, les limites correspondent aux rythmes de production saisonnière, avec un décalage de 2 à 3 mois pour la série BRANDT.

Il est très difficile de juger l'évolution à l'intérieur de la nappe, tant sont nombreux les faits à considérer. Le surplus de CO_2 par rapport à l'infiltration à la périphérie du bassin (BRANDT) tient à l'apport considérable - si ce n'est par le volume d'eau, du moins par sa concentration - de matière organique oxydable. A tel point que la nappe superficielle (observée en son centre) est tout aussi chargée en CO_2 que l'infiltration quaternaire. On ne peut non plus exclure :

a) l'oxydation de carbone organique issu de la roche mère par combustion bactériologique, la source d'oxygène étant constituée de sa fraction libre, dissoute, et de sa fraction combinée (SO_4^{--}, NO_3^{-}) (SCHOELLER, 1965, p : 49)

b) le réajustement à des équilibres différents, sous l'action de ions nouveaux (Mg^{++}, SO_4^{--}, Sr^{++}, etc...) ou d'effets thermiques (gradient de T). Dans ce cas, les différentes parts de CO_2 (d'équilibre, combiné, agressif, etc...) peuvent être modifiées.

Dans la zone intermédiaire (STAPRO + DYNSUR), les plages sont étalées. Une telle dispersion tendra, inévitablement, à définir des régions où le substratum est agressé et d'autres où la calcification l'emporte. Ce dernier cas est discuté

par VANDENBERGHE (1964, in SCHOELLER, loc. cit.). Il est également observé par MORNOD et al. (1970) dans la zone de "faux karst" définie par cet auteur. Il est aussi prouvé par les carottages extraits de la Vallée de La Brévine (veines de calcite recristallisée) et, surtout, par une sorte de "pâte de calcite", mélangée aux argiles, extraite lors de pompages.

Plus bas enfin (DYNPRO), la nappe profonde présente une plage resserrée vers un stade d'équilibre. Les valeurs à l'exutoire sont plus étalées, mais leur centre correspond à celui de la nappe profonde. Nous attribuons cet étalement tout d'abord au grand nombre d'observations, réparties sur toute l'année, ensuite au fait que l'ensemble du bassin est représenté en ce point.

S'agissant des extrêmes, on remarque, qu'à tout niveau de la nappe, il y a décalage de quelque 8 mois par rapport aux cycles de production biologique. Ce décalage est plus important que celui observé au chapitre 5, sous-chapitre 2, mais il est bien moins significatif. A l'exutoire, on remarque, en particulier, que le mois de mars caractérise à la fois le minimum et le maximum de P CO_2, suivant le régime hydraulique (le maximum est en mars 69, le minimum en mars 70). La classe centrale est de l'ordre de 10^{-2} atm; elle groupe les prélèvements étalés entre mai et décembre. Remarquons d'ailleurs que la source de l'Areuse représente une bonne moyenne des émergences jurassiennes (se référer à la Fig. 41).

En admettant les schémas classiques de l'écoulement souterrain, il est clair que l'aquifère considéré n'est pas caractérisé par des flux à vitesse d'écoulement unique. Dès lors, la notion de "temps de contact", telle que définie par ROQUES (1963, p : 154), est très importante. S'agissant des variations sur P CO_2, puis de leurs répercussions sur TAC et autres paramètres, les changements de régime hydraulique pourront, de cas en cas, avoir des effets notables ou, au contraire, être sans influence.

Pour terminer, disons que la profondeur totale de l'aquifère n'est pas suffisante pour que la pression hydrostatique joue un rôle quant à l'évolution verticale de P CO_2. On consultera, à ce sujet, SCHOELLER (1965). Quant à l'influence du gradient géothermique, elle nous paraît bien moindre que celle exercée par l'inversion des températures atmosphérique et souterraine au fil des saisons. Ce dernier cas sera évoqué à propos des indices de saturation.

2.3. Comportement à l'interface atmosphère - eau

2.3.1. Distribution des rapports de P CO_2 dans les phases aqueuse et atmosphérique

Le rapport $\frac{P\ CO_{2\ eau}}{P\ CO_{2\ atmosphère}}$ exprime fort bien le sens et l'intensité des échanges d'anhydride carbonique à l'interface. Dans MISEREZ (1969), nous avons publié une série de distributions de fréquence log $\frac{P\ CO_{2\ eau}}{P\ CO_{2\ atmosphère}}$ propres à divers types d'eau. L'électrode à P CO_2 trouve là sa plus intéressante application, dans la mesure où les deux pressions partielles sont déterminées de manière identique "in situ".

Conformément à ce que l'on pouvait attendre de ces résultats, le rapport P $CO_{2\ eau}$ / P $CO_{2\ atmosphère}$ égale 1 (son log vaut 0) dès que le contact à l'interface est maximum et prolongé : eau laminaire, gouttes à gouttes, vasques peu profondes, en milieu souterrain dans chaque cas. En second lieu, il est souvent nécessaire que la zone de contact soit ventilée. A ce sujet ROQUES (1963, p : 148 et 1969) démontre, pratiquement et théoriquement, que l'équilibre est plus vite atteint en cas de circulation inverse de l'eau et de l'air ambiant. De notre côté, nous avons toujours été frappé de constater que le concrétionnement en caverne - suite logique d'un équilibre eau - atmosphère réalisé sur une solution devenant par ailleurs sursaturée - tendait à s'accroître dans les galeries rétrécies et parcourues par un courant d'air accéléré.

Ce rapport tend à s'accroître dès que la veine liquide est suffisamment importante et rassemblée. Dans le Jura, le log reste toujours inférieur à 1 pour les cours d'eau souterrains à écoulement libre. Dans le cas d'écoulements en fissures ou de conduits noyés, il n'est, bien sûr, pas question d'observer une interface atmosphère - liquide. Pour les eaux de ruissellement superficiel et d'infiltration, ce rapport peut, en revanche, être saisi, la pression atmosphérique étant alors prise à l'air libre. Le log dépasse presque toujours 1, dans toutes les eaux de drainage sur couverture tourbeuse. Il reste proche de cette valeur, pour de larges étendues immobiles (cas du Lac des Taillères).

Mais c'est à l'exutoire que ce rapport est des plus intéressant : il permet de distinguer les émergences vauclusiennes des venues d'eau à alimentation locale ou à écoulement peu profond. Le log est étalé entre 0 et un peu plus de 1 ($P\ CO_2$ atmosphère est prise à l'air libre, cela va de soi). Les sources vauclusiennes sont caractérisées par le rapport le plus élevé, les venues diffuses (écoulement superficiel, émergences sous éboulis important, etc...) et les émergences pénétrables (grottes) peuvent présenter, dès leur réapparition à l'air libre, un rapport proche de 0 (log). Dans le prolongement du parcours aérien, l'équilibre ne sera réalisé, pour les importantes émergences karstiques, qu'après de nombreuses centaines de mètres de cascades et turbulences (SHUSTER et WHITE, 1971). En résumé, nous avons (Tableau 49) :

Milieu	type d'eau	$\log \frac{P\ CO_2\ eau}{P\ CO_2\ atm}$	fréquence max.
aérien	drainages, étangs, lacs	1 à 2	-----
souterrain	rivières, gros écoulements, "regards"	0 à 1	0,4 à 0,6
	gouttes à gouttes, vasques, écoulements laminaires	-0,2 à 0,2	0
aérien	sources vauclusiennes et eaux profondes	~0,6 à 1,4	0,8 à 1
	sources diffuses, grottes actives et eaux peu profondes	0 à ~0,6	0,2 à 0,4

Tableau 49. Distribution de fréquences $\log \frac{P\ CO_2\ eau}{P\ CO_2\ atmosphère}$.

Résumé des valeurs.

2.3.2. De l'incrustation

L'encroûtement n'intervient pas obligatoirement lorsque le rapport $P\ CO_2$ eau / $P\ CO_2$ atmosphère est unitaire (log nul). En effet, la variation du pH est moins instantanée que la variation de $P\ CO_2$. Quant à la précipitation de $CaCO_3$, elle est encore retardée par rapport à la variation de ce pH. La vitesse de l'écoulement liquide est alors déterminante. Il est nécessaire - cela est bien connu - que les gouttes "stagnent" sur le front du concrétionnement. La configuration du substratum rocheux est donc tout aussi importante que celle de l'interface liquide - atmosphère. Avec ces quelques réserves et à l'inverse, on constate néanmoins que l'encroûtement n'in-

tervient jamais lorsque le log du rapport n'est pas proche de 0.

Cet encroûtement survient à très faible profondeur dans les cavités sous couverture pédologique et végétale (cas de la grotte de Chez-le-Brandt), beaucoup plus profondément dans le cas contraire (cas du réseau des Sieben Hengste). Suivant les circonstances (apport de CO_2 atmosphérique ou secondaire, mélanges d'eaux, etc...) la corrosion reprendra en profondeur.

A la surface de la nappe, l'incrustation s'explique bien par l'existence de films capillaires dans les fissures. Au sein de la zone noyée, il faut faire intervenir la diffusion du CO_2 dans le liquide même. Immédiatement à l'émergence, l'incrustation se manifeste rarement. Il est fort plausible que les grains de calcite précipités soient entraînés par le courant. A la limite, cette incrustation se fera sous forme de dépôt tufeux.

2.3.3. Quelques exemples de configurations

Nous avons rassemblé, à la Fig. 43, trois exemples de configurations qui illustrent bien l'exposé ci-dessus :

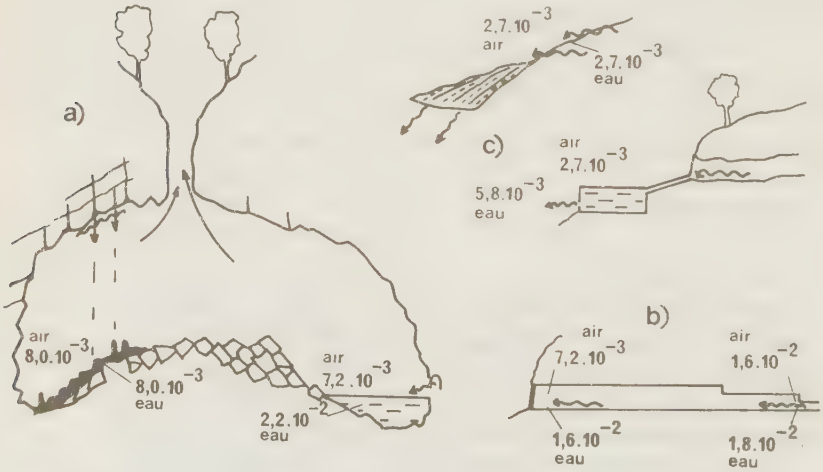


Figure 43. Quelques configurations d'interface eau - atmosphère et leurs P CO_2 correspondantes. Ces représentations sont schématiques.

en a), la Baume de Sainte-Anne, FR : d'une part, des gours alimentés par des gouttes à gouttes chutant d'une hauteur de près de cinquante mètres; dans ce cas, l'équilibre est réalisé à l'impact et un important plancher stalagmitique s'y développe; d'autre part, un lac à alimentation importante lors de la mesure; la phase aqueuse présente alors un surplus de P CO_2 par rapport à l'atmosphère ambiante;

en b), la galerie de captage des Moyats, NE : le courant d'eau est trop peu divisé pour que la détente de P CO_2 soit décelable d'amont en aval; en revanche, l'atmosphère présente un gradient de P CO_2 croissant vers l'intérieur; à 400 m de l'entrée, au point terminal d'où les eaux émergent, l'équilibre est réalisé à l'interface;

en c), la grotte d'Ocourt, BE et sa source : les griffons supérieurs, impénétrables, donnent naissance à un abondant dépôt de tuf : l'équilibre est réalisé, dès l'exutoire, entre une eau passablement déchargée en CO_2 et l'atmosphère libre; inversement, la veine inférieure, sortant de la grotte, avec un plus fort débit, et captée dans un réservoir, sans contact avec l'atmosphère libre, est préservée de l'aération; dans ce cas, $P\ CO_{2\ eau}$ est supérieure à $P\ CO_{2\ atmosphère}$ et aucune incrustation n'est apparente.

3. EAUX AGRESSIVES ET EAUX INCRUSTANTES

3.1. Approche graphique

En première approximation, le pouvoir agressif ou incrustant d'une eau peut être évalué sur un graphe combinant, à l'équilibre, au moins trois des paramètres concernés : $[Ca^{++}]$ ou $[HCO_3^-]$, pH, P CO_2, T, si l'on s'en tient au carbonate de calcium.

Par exemple, on peut choisir le couple de variables non indépendantes P CO_2 - $[Me^{++}]_T$. Dans ce cas, les valeurs expérimentales de TILLMANS (1932) peuvent être retenues. Ces valeurs ont été traduites en équation par AUERBACH ainsi que par HIRSCH et HECKMANN (in TILLMANS, loc. cit.). Par la suite, des auteurs comme ZEHENDER, STUMM et FISCHER (1956) ou SCHOELLER (1969) ont établi des formules qui tiennent mieux compte de la force

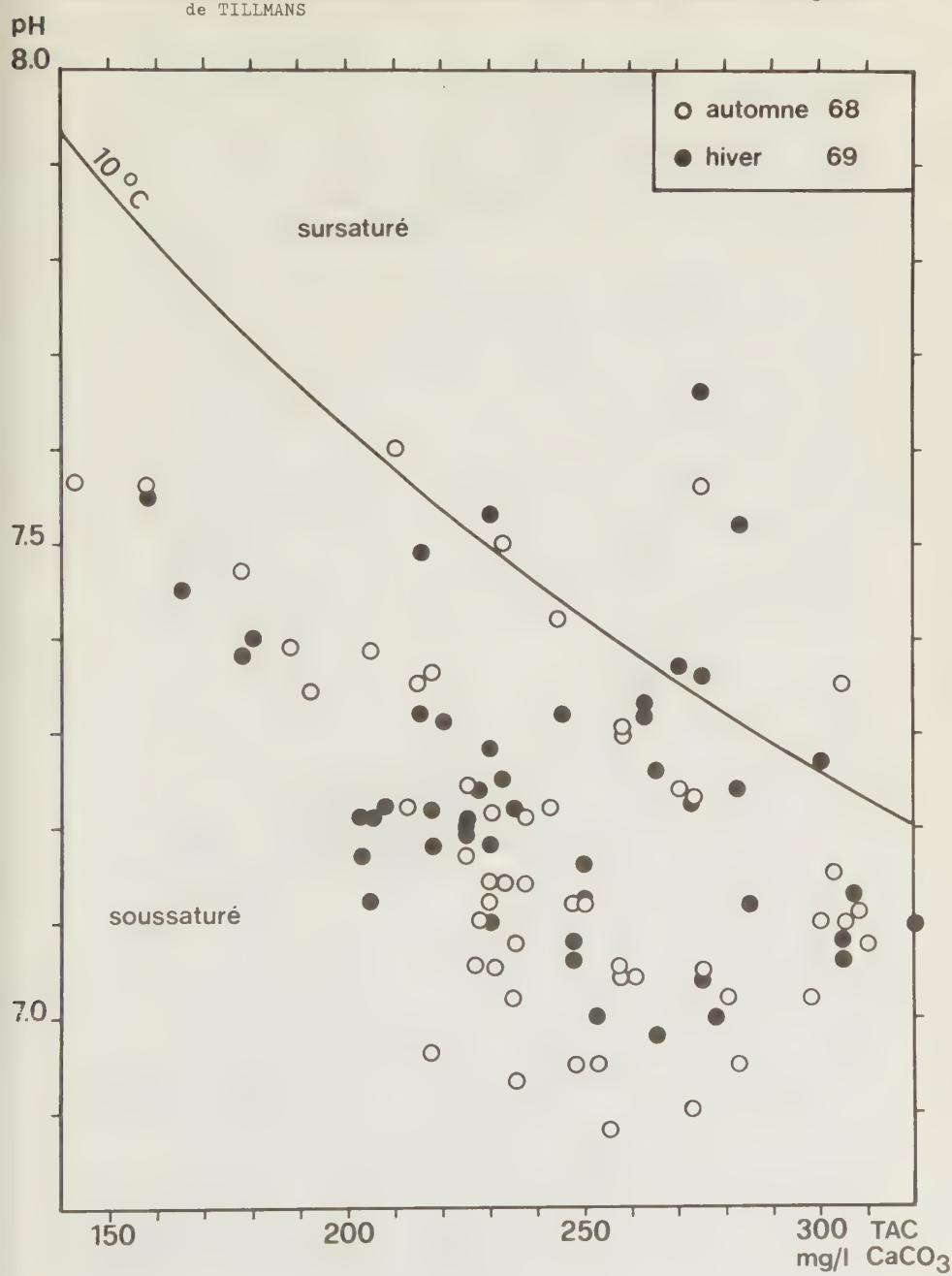
ionique réelle des solutions. Dans chacun de ces cas, les concentrations de CO_2 équilibrant peuvent être reportées en fonction de la charge dissoute et pour des isothermes choisis. Au sous-chapitre 2, la pression partielle de CO_2 équilibrant a été déterminée par calcul, à partir du pH et de $[HCO_3^-]$: dans ce cas, P CO_2 mesurée pourrait alors être confrontée avec des courbes définies par le couple P CO_2 calculée - $[HCO_3^-]_{pH}$.

3.1.1. Diagramme de TILLMANS

Mais il est plus usuel de s'en référer au couple pH - $[HCO_3^-]_T$ décrit par le diagramme de TILLMANS (in TROMBE, 1952). L'état d'équilibre des eaux prises aux exutoires jurassiens (EMERGE), pour deux périodes distinctes (automne 68 et hiver 69), est présenté à la Fig. 44, celui des eaux à divers niveaux du bassin supérieur de l'Areuse en Fig. 45. A titre de comparaison, les infiltrations sur et à l'intérieur du massif des Sieben Hengste, ainsi que les eaux souterraines dans la Vallée de La Sagne et des Ponts y figurent également. Au-dessus des isothermes d'équilibre, les eaux sont sensées avoir un caractère incrustant, au-dessous, elles devraient être agressives. La suite de cet exposé nous montrera cependant que les zones réelles de sursaturation et sous-saturation ne sont pas exactement définies par l'isotherme le plus proche de la gamme des températures naturelles, soit 10° C. Les courbes établies pour une température de 30° C correspondent mieux à l'équilibre réel. Ce décalage peut être attribué à l'influence des homoioniques (par exemple : Mg^{++}, SO_4^{--}, etc...); de très nombreuses autres interprétations sont possibles.

On constate que l'équilibre est atteint ou dépassé dès le premier stade de l'infiltration (BRANDT) ainsi que dans la zone noyée. Seules les eaux chargées en substances humiques restent très agressives, mais le pH représente alors la résultante de plusieurs effets qui échappent au pur contrôle de l'anhydride carbonique. L'échelonnement des points le long de la courbe d'équilibre correspond à des P CO_2 équilibrantes qui croissent de gauche à droite. A ce sujet, on consultera les graphes de ROQUES (1964, p : 320). Cet échelonnement est déterminé par tous les facteurs géographiques et géologiques déjà décrits.

Figure 44. Situation des eaux jurassiennes à l'exutoire selon un diagramme de TILLMANS



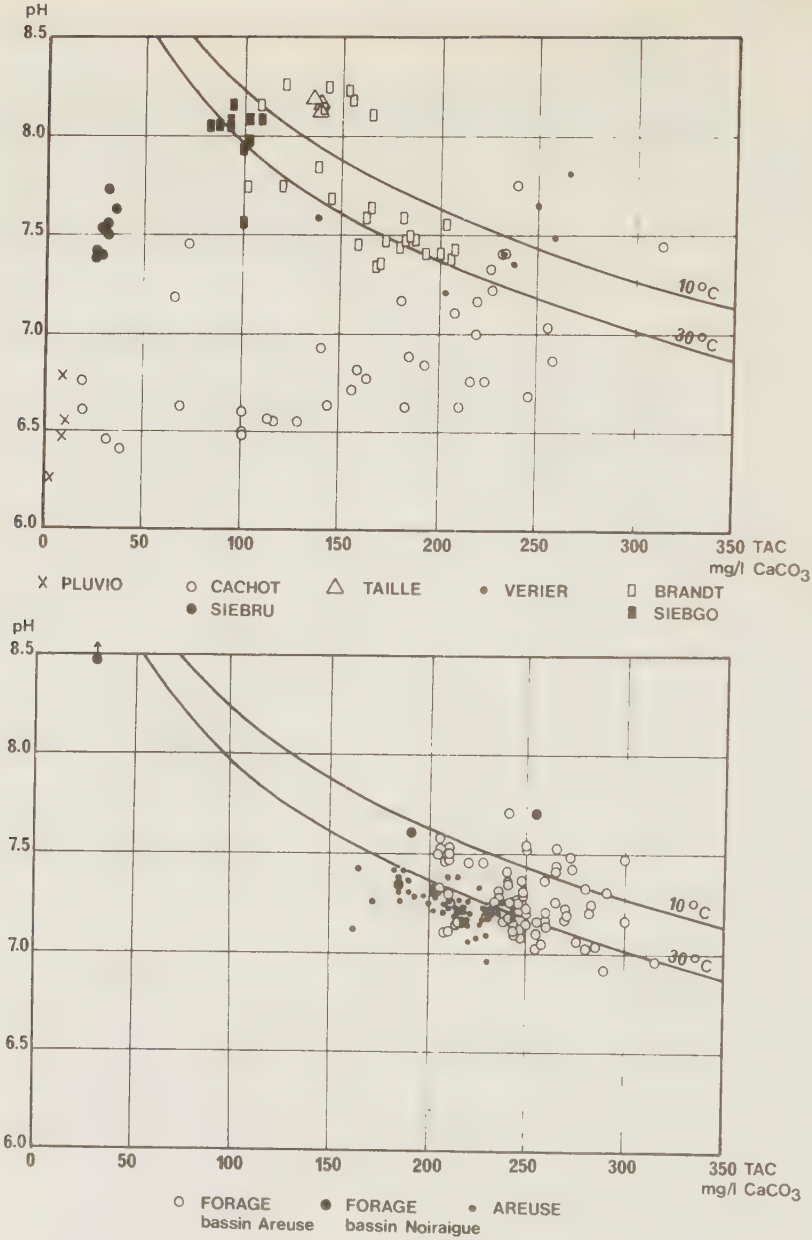


Figure 45. Situation des points d'eau aux divers niveaux du bassin supérieur de l'Areuse sur le diagramme de TILLMANS. Quelques autres prélèvements sont donnés en référence.

3.2. Tests d'agressivité

Le véritable caractère agressif ou incrustant n'est, en définitive, certifié que par un essai sur poudre calcaire. C'est ce que préconisent la plupart des auteurs et en particulier HEYER (in ZEHENDER et al., 1956). STENNER (1969) en a défini les conditions standard, que nous avons appliquées sur un échantillonage choisi et étalé. La méthode est la suivante :

Deux échantillons distincts sont prélevés simultanément dans des récipients de 500 ml. L'un d'entre eux est immédiatement (sur le terrain) mis en contact avec 2 g de poudre de $CaCO_3$ précipité (produit Merck, qualité analytique, dont l'analyse X nous a démontré qu'il s'agissait de calcite pure). Les deux récipients doivent être totalement remplis, puis agités uniformément, avant d'être transportés au laboratoire, en valise thermostatisée. Le pH est mesuré sur chacune des deux prises, au moins 3 h après le prélèvement, mais dans les 12 h au plus tard, sans agitation ultérieure. Remarquons, en passant, que la poudre calcaire est alors naturellement décantée. Les duretés sont ensuite mesurées, les échantillons sur $CaCO_3$ étant auparavant filtrés sur membrane. L'analyse de Ca^{++} et Mg^{++} est menée selon les voies habituelles. Les résultats sont donnés au Tableau 50. Les modifications de pH, de duretés, de concentrations en Ca^{++} et Mg^{++}, telles qu'elles apparaissent sur les échantillons traités sur poudre, sont anotées en regard des valeurs non influencées. La présence de substances humiques en concentrations importantes est également indiquée. En raison de la métastabilité de la calcite en équilibre avec les solutions traitées, les virages des duretés peuvent être passablement différés: les Δ minimum et maximum ont tous deux été indiqués.

Sur la base de ces résultats, les eaux subissent de très fins réajustements aux abords de la courbe d'équilibre, avec précipitation ou dissolution de $CaCO_3$ suivant les cas. Ces réajustements semblent s'opérer par l'intermédiaire de calcite métastable ou colloïdale, non éliminée par la filtration. Le processus de dissolution devrait être assez immédiat, tandis que celui de précipitation paraît plus lent, comme nous le verrons ci-dessous. Lorsque la charge humique est importante, la modification des paramètres - accroissement de pH et de $CaCO_3$ - est généralement importante . La seule modification vraiment importante du magnésium, relativement à la concentration initiale, porte sur l'échan-

Echantillon	CODE	date 1971	T° C prélèvement	pH	T°C mesure	ΔpH/ poudre	C3 mg/l $CaCO_3$	ΔC3/ poudre	TAC mg/l $CaCO_3$	ΔTAC/ poudre	Ca^{++} mg/l	ΔCa^{++}/ poudre	Mg^{++} mg/l	ΔMg^{++}/ poudre	Substances humiques
lac des Taillères	TAILLE	14.6	14,00	8,18	16	-0,10	137,5	-10	135	-10 + 2,5	45,5	----	1,40	----	+
emposieu des Verrières	VERIER	14.6	8,45	7,34	16	+0,10	255	-12,5	237,5	- 5 + 5	81,0	----	2,62	----	0
grotte de Chez-le-Brandt	BRAND 3	14.6	6,35	7,58	16	-0,01	192,5	-17,5 - 5	180	+ 2,5 +10	67,0	----	2,27	----	0
"	BRAND 2	14.6	6,10	7,58	17	-0,04	165	+ 5	162,5	+ 5 +10	60,0	----	1,22	----	0
"	BRAND 1	14.6	4,80	7,54	17,5	-0,04	207,5	-10 - 7,5	202,5	- 5 - 2,5	78,0	----	1,37	----	0
source de l'Areuse	AREUSE	16.6	7,50	7,30	17	+0,03	232,5	-17,5 -12,5	225	+25 - 2,5	83,0	+ 2	3,00	+0,05	0
source du Fleurier	EMERGE	16.6	6,85	7,56	17	0	197,5	- 5	192,5	0 + 5	69,0	-11	2,95	0	0
source de la Sourde	EMERGE	16.6	7,35	7,48	15,5	-0,04	220	-10	212,5	- 5 - 2,5	76,5	- 2,5	3,95	-0,03	0
source de la Noiraigue	NOIRAI	16.6	8,65	7,21	16,5	+0,03	250	-10 - 7,5	232,5	+ 2,5 +15	87,0	0	3,90	-0,15	+
source de la Serrière	SERJER	16.6	8,65	7,40	16	+0,01	217,5	- 7,5 - 5	205	+ 2,5 + 7,5	73,5	- 0,5	4,32	-0,07	0
emposieu Cachot	CACH 04	18.6	7,95	6,83	15,5	+0,06	220	+17,5	192,5	+25	76,5	+10	1,75	+0,02	++
drain Cachot	CACH 08	18.6	8,45	6,55	15	+0,35	157,5	+72,5	127,5	+92,5	46,0	+40	1,85	+0,47	++
emposieu Cachot	CACH 12	18.6	8,10	6,62	16	+0,11	232,5	+ 7,5 +22,5	210	+40 +47,5	81,0	+17	3,05	+0,02	++
ruisselet Cachot	CACH 02	18.6	8,80	6,74	17	+0,96	32,5	+32,5	17,5	+47,5	7,5	+16,5	0,52	+0,05	++
forage Brévine	DYNPRO	17.8	10,7	7,35	----	----	245	+10	247,5	- 5	84,0	+ 0,5	13,20	+0,10	0

Tableau 50. (suite page suivante) Mise à l'équilibre sur calcite précipitée

Echantillon	CODE	date 1971	T° C prélèvement	pH	T°C mesure	ΔpH/ poudre	C3 mg/l $CaCO_3$	ΔC3/ poudre	TAC mg/l $CaCO_3$	ΔTAC/ poudre	Ca^{++} mg/l	ΔCa^{++}/ poudre	Mg^{++} mg/l	ΔMg^{++}/ poudre	Substances humiques
forage Verrières	STASUR	17.8	9,0	7,3	----	----	302,5	0	247,5	-10	98,0	+16	12,70	+0,30	0
" "	STAPRO	17.8	8,7	7,3	----	----	307,5	-17,5	247,5	+ 2,5	98,0	+ 3,5	12,50	-0,50	0
" Brouillet	STASUR	18.8	7,4	7,5	----	----	227,5	-25	205	- 5	74,5	- 1	5,45	-0,25	0
" "	STAPRO	18.8	7,3	7,5	----	----	220	+ 2,5	210	+ 2,5	75,0	+ 8	6,10	0	0
" Cachot	STASUR	18.8	7,4	7,4	----	----	275	- 5	265	0	84,5	+ 1,5	15,70	-0,20	0
" "	STAPRO	18.8	7,0	7,2	----	----	295	+ 5	282,5	- 2,5	86,5	+ 0,5	15,10	-0,20	0
" Clef-d'Or	STASUR	19.8	7,6	7,35	----	----	237,5	+17,5	240	+ 5	89,5	+ 1	5,80	-0,05	0
" "	STAPRO	19.8	7,4	7,4	----	----	240	+ 5	240	+ 2,5	89,5	- 0,5	6,00	+0,10	0
" Martel-Dernier	STASUR	19.8	8,2	7,6	----	----	225	- 7,5	190	- 2,5	82,5	- 0,5	2,00	+0,02	0
source du Ruhaut de Cressier	EMERGE	23.2	9,6	7,52	20	-0,14	277,5	-15	252,5	-10	101,5	- 5,2	5,56	+0,02	0
source du Seyon	SEYON	23.2	6,6	7,70	20	-0,07	175	- 2,5	172,5	- 5	62,8	- 1,3	4,47	+0,07	0

Tableau 50. (suite) Mise à l'équilibre sur calcite précipitée

tillon CACH 08. Elle n'est pas explicable, puisqu'il s'agit d'un accroissement. En fait, les concentrations de cet élément sont trop faibles pour qu'une quelconque précipitation puisse intervenir et nous nous attendions plutôt à un phénomène d'adsorption sur la calcite précipitée.

3.2.1. Evolution et vitesse de la mise à l'équilibre.

La Fig. 46 reprend quelques exemples très significatifs du Tableau 50. Elle permet de constater par quels chemins et vers quel écui-

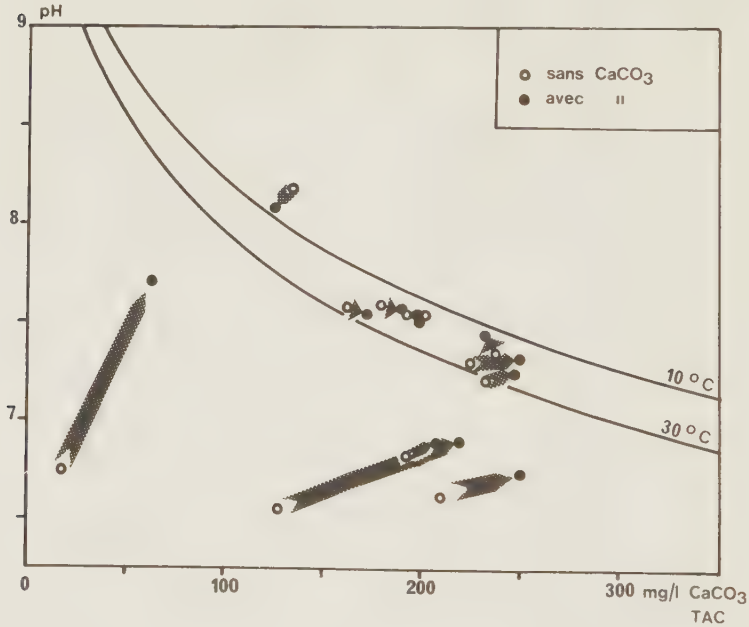


Figure 46. Evolution de quelques solutions naturelles sur poudre calcaire

libre tendent les solutions naturelles traitées sur poudre calcaire. En premier lieu, la bonne approximation des courbes d'équilibre de TILLMANS est validée par la quasi immobilité des couples pH - TAC situés dans la zone d'équilibre. En second lieu, on voit que les eaux chargées en matières organiques (échantillons sous-saturés) accomplissent un assez long trajet, qui ne s'achève pas sur un isotherme proche de 10 ou 30° C.

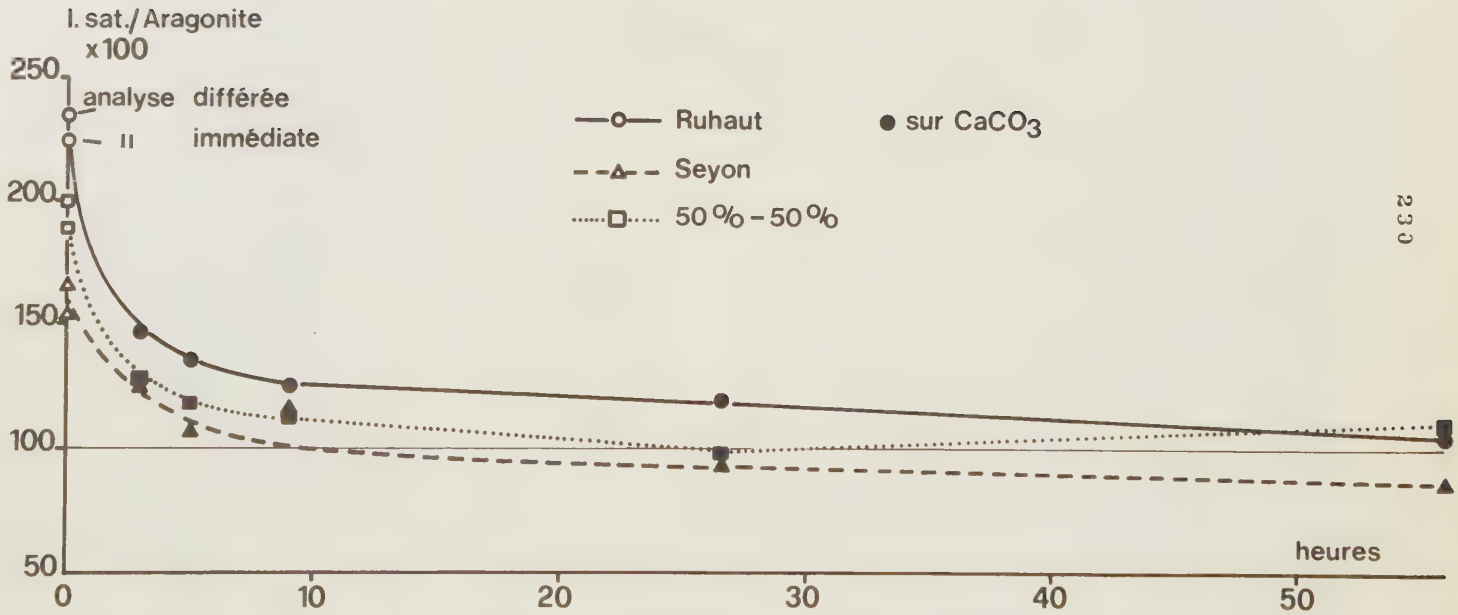
En effet, en reliant les points obtenus par contact de ces échantillons avec la calcite, on obtient une courbe sensiblement parallèle à celles de TILLMANS, mais décalée. L'essai sur calcite nous paraît donc primordial pour des eaux à matrice organique. Dans tous les autres cas, l'utilisation du diagramme de TILLMANS est une bonne approche de la réalité, du moins lorsque - cas le plus fréquent - l'échantillon naturel n'est pas trop éloigné de l'équilibre.

Une question importante peut néanmoins se poser. Dans quelle mesure les tests sont-ils menés à terme dans le délai imparti, notamment lorsque l'échantillon est initialement sursaturé? La Fig. 47, dont la signification exacte sera encore expliquée au sous-chapitre suivant, permet d'y répondre, dans la mesure où la vitesse de la mise à l'équilibre y est mise en évidence. Dans cet exemple, nous réduisons les variables définissant l'équilibre à un seul paramètre : l'indice de saturation calculé selon BACK (in MISENEZ, 1971 a). Cette manière théorique d'envisager le problème n'a pas d'incidence sur le sens de la démonstration.

L'expérience a été menée sur plusieurs fractions de trois échantillons différents (deux eaux de source et leur mélange 50 % - 50 % volume; cf. 3.2.2.), distinctes par la durée du temps de contact. De temps à autre, les flacons, hermétiquement clos, ont été retournés. L'ultime prise a même été agitée magnétiquement durant 2 h, après 27 h de contact. Dans ce cas, le temps annoté a été arbitrairement doublé.

Après 6 h de contact, temps moyen des tests de routine, le réajustement est suffisamment avancé pour obtenir une bonne estimation de l'état d'équilibre des eaux. Dans la pratique, il n'est guère possible ni judicieux d'aller au-delà des 12 h imparties : les réajustement de températures, la production de CO_2 par décomposition de substances humiques, la diffusion de ce gaz hors des flacons plastiques sont toutes choses susceptibles de se produire alors. Lorsque les échantillons sont supposés sous-saturés ou proches de l'équilibre, on peut réduire à 3 h la durée de l'expérimentation. STEMMER (1969) est du même avis.

Figure 47. Mise à l'équilibre sur $CaCO_3$ de deux solutions et de leur mélange



3.2.2. Le problème de la corrosion par mélange des eaux

MOHLER et HARTNAGEL (1939, p : 122) ont démontré théoriquement que la quantité de CO_2 nécessaire pour maintenir à l'équilibre un mélange 50 % - 50 % de deux solutions préalablement équilibrées était inférieure à la moyenne arithmétique des deux teneurs CO_2 initiales. La solution résultante devrait, en conséquence, présenter un surplus de CO_2 à caractère agressif. BOEGLI (1964) a appliqué cette théorie à l'étude des phénomènes karstiques et lui attribue bon nombre de dissolutions intervenant en régime noyé.

Pour que la théorie soit vérifiée, il est nécessaire de prouver que la solution résultante présente bien, après un certain temps de contact, un excès de calcaire dissous par rapport à la moyenne arithmétique des deux concentrations initiales. Le cas échéant, il faut alors montrer que les conditions sont, dans le terrain, véritablement favorables à une dissolution par mélange.

A cette question, nous répondons formellement que, dans le cadre des eaux jurassiennes, aucune des conditions requises n'est remplie, parce que :

a) la gamme des eaux à l'équilibre n'est pas suffisamment étendue (condition nécessaire pour que le schéma théorique présente un intérêt premier)

b) Au point de rencontre des eaux, la distribution de fréquence des concentrations spatiales du CO_2 excédentaire dans le mélange est rapidement "aplatie" par diffusion de ce gaz, de sorte que l'effet est annihilé; ce phénomène est d'autant plus probable dans le cas évoqué par BOEGLI (1970) au Hölloch qu'il s'agit de petites quantités d'eau d'infiltration arrivant au contact de grosses veines d'eau dans la zone phréatique.

Mais, sur le plan du mécanisme même, il reste à prouver que le réajustement d'équilibre intervient bien selon le schéma proposé par BOEGLI (1964), car MOHLER et HARTNAGEL (loc. cit.) ne poussent pas leur raisonnement au-delà d'un déséquilibre instantané du mélange, donc sans agressivité pratique prouvée.

Ce problème a fait l'objet d'un test particulier, effectué à l'aide des deux derniers échantillons cités au Tableau 50 (ruisseau du Ruhaut à Cressier et sources du Seyor). Ils ont été choisis parce qu'ils représentent des extrêmes dans la gamme des eaux jurassiennes à l'équilibre. Leur charge en Mg^{++}, Sr^{++}, SO_4^{--}, etc... et substances humiques est faible.

Chaque solution, ainsi que leur mélange à 50 % - 50 %, a été mise à l'équilibre sur calcite, selon la méthode décrite au sous-chapitre 3.2.1. Les trois solutions ont été analysées après des durées de contact étalées entre 3 h et 27 h environ (pour le détail, on consultera la légende de la Fig. 48). La Fig. 47 (ultime durée doublée, pour tenir compte de l'agitation) montre l'évolution des indices de saturation. Ces indices se stabilisent autour de 100 % vis à vis de l'aragonite qui a été choisie comme référence. Empressons-nous d'ajouter que l'indice de saturation vis à vis de la calcite devrait, a priori, revêtir une meilleure signification, mais que les résultats sont plutôt déroutants : entre 144 et 182 % à stabilisation. Ce problème sera repris par la suite.

A titre de comparaison et contrôle, les trois solutions de référence, non traitées par poudre de calcite, ont été analysées après un repos d'un peu moins de 10 h : la précipitation, non amorcée par les germes solides, n'intervient pas.

Dans chaque cas, le facteur température joue certainement, puisque T a passé de quelque 10° C initiaux à 20° C finals. Cette intervention est cependant la même pour tous. La Fig. 48 a) exprime l'évolution de chaque type de solution sur un diagramme de TILLMANS. En 48 b), cette évolution est traduite en termes de CO_2 (mg/l), en fonction des duretés temporaires. Les courbes sont dans TROMBE(1952,p:216), mais les concentrations en CO_2 d'équilibre ont été calculées à partir du pH et du TAC de chaque solution (prélèvements individuels et mélanges), de la façon suivante :

$$[CO_2] = [HCO_3^-]\, f_{HCO3}\, 10^{kl - pH}$$

ou : $$CO_2\ (mg/l) = 88.10^3\, [Ca^{++}]\, f_{HCO3}\, 10^{kl - pH}$$

ou encore : $$\log CO_2\ (mg/l) = \underbrace{\log 88 + 3 + kl}_{= 11{,}435 \text{ à } 20^\circ \text{ C}} + \log [Ca^{++}] + \log f_{HCO3} - pH$$ 1)

1) avec kl = première constante de dissociation de l'acide carbonique = 6,49 à 20° C, selon ROQUES (1964, p : 285)

par exemple :

pH	TAC	$[Ca^{++}]$	log $[Ca^{++}]$	$\mu = 3[Ca^{++}]$	f_{HCO3}	log f_{HCO3}	log CO_2	CO_2 (mg/l)
7,52	252,5	$25,25.10^{-4}$	$\bar{3},40226$	$75,75.10^{-4}$	0,905	$\bar{1},957$	1,274	18,8

L'évolution globale est à la précipitation, en vertu d'une légère sursaturation initiale et de l'élévation des températures. Mais il importe plus de connaître dans quelle mesure la teneur en $Ca(HCO_3)_2$ du mélange est éventuellement supérieure à la moyenne arithmétique des solutions individuelles, après des temps de contact équivalents. Les résultats sont probants : jusque 27 h après le début de l'opération, les teneurs (C3, TAC et Ca^{++}_{SAA}) du mélange sont la moyenne ou presque des solutions individuelles. On remarque d'ailleurs qu'il en est à peu près de même pour les CO_2 équilibrants. Le surplus le plus important (ultime prélèvement) ne dépasse pas 2 % (TAC). Dans ce cas, la Fig. 47 montre que le mélange est anormalement sursaturé par rapport aux solutions individuelles. Cet accroissement "par mélange" est sans signification.

Nous ne retiendrons pas la "corrosion par mélange des eaux" comme facteur possible de la dissolution profonde. Il y en a bien d'autres qui peuvent être invoqués : modification du substratum, production de CO_2 secondaire, mélange d'eaux à matrices très différentes, etc... Sur ce sujet, nous sommes en accord avec CARO (1965, p : 68).

3.3. Indices de saturation vis à vis des carbonates de calcium et magnésium

3.3.1. Définitions et calculs

L'indice de saturation tend à donner une valeur chiffrée de l'état d'agressivité ou d'incrustation d'une eau. Cet écart peut être exprimé de nombreuses façons, ce qui lui donne un caractère relatif. Parmi les définitions possibles, nous pouvons citer :

Indice de LANGELIER (in ROQUES, 1963) : Il peut être défini, sur le diagramme de TILLMANS, par la différence entre pH mesuré et pH de saturation, pour une même minéralisation, autrement dit par l'éloignement vertical d'un point par rapport à la courbe. Cet indice se rapporte implicitement à la calcite.

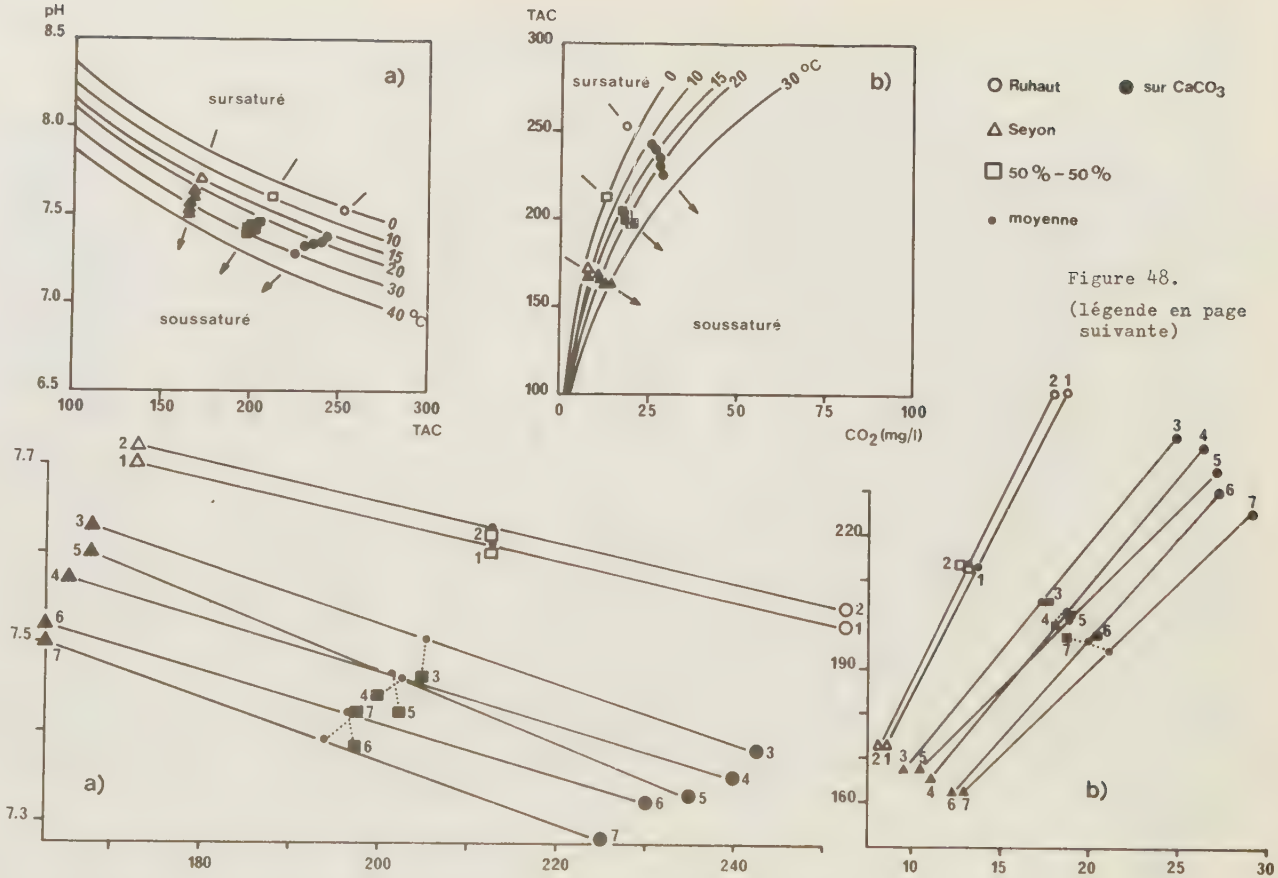


Figure 48.

(légende en page suivante)

Légende de la Figure 48

Evolution de deux solutions et de leur mélange à parts égales, sur $CaCO_3$. L'accroissement de la charge dissoute est négligeable et maximum en 7.

1 : sans $CaCO_3$, mesure après 2 h 30 à 3 h 30
2 : " " " " 8 h à 9 h 30
3 : avec $CaCO_3$ " " 2 h 30 à 3 h 30
4 : " " " " 4 h 30 à 5 h
5 : " " " " 8 h à 9 h 30
6 : " " " " 26 h à 27 h
7 : " " " " 27 h 30 à 28 h 30, dont 2 h d'agitation continue

En a) représentation de TILLMANS
En b) TAC en fonction de CO_2 d'équilibre
(chaque représentation est doublée d'un agrandissement du domaine intéressant)

Indice de ROQUES (1963) : Le rapport du TAC mesuré au TAC d'équilibre correspondant à une même pression partielle de CO_2 et une température identique est pris en considération. Formellement, cette définition nécessite donc le calcul de P CO_2 théorique, à partir des équilibres classiques. Dans la pratique, une bonne approche en est donnée par le rapport TAC mesuré/TAC d'équilibre, pour un même pH, tel que défini (par rapport à la calcite) sur le graphe de TILLMANS. On peut aussi considérer l'éloignement horizontal d'un point par rapport à la courbe.

Indice de BACK, 1ère définition (1961) : Cet indice se calcule comme suit :

$$\frac{Ca^{++} \text{ analysé (mg/l)} - Ca^{++} \text{ calculé (mg/l)}}{Ca^{++} \text{ analysé (mg/l)}}$$

Ca^{++} calculé est obtenu à partir des équilibres classiques et se rapporte, par exemple, à la calcite. Les valeurs positives indiquent une sursaturation, les valeurs négatives une sous-saturation.

Indice de BACK, 2me définition (1963 et 1966) : Le produit des activités des ions Ca^{++} et CO_3^{--} est rapporté au produit de solubilité de la calcite. Cet indice peut aussi être rapporté à l'aragonite, à la dolomite ou à la nesquehonite. Nous avons utilisé cette méthode (MISEREZ, 1971 a), en y introduisant certaines constantes et approximations de ROQUES (1962b,1963 et 1964). En résumé, le calcul est le suivant :

dissociation de la calcite et de l'aragonite : $CaCO_3 = Ca^{++} + CO_3^{--}$

avec : $K_{\substack{calcite \\ resp.\ aragonite}} = \dfrac{(Ca^{++})(CO_3^{--})}{(CaCO_3)} = (Ca^{++})(CO_3^{--})$

dissociation de la dolomite : $CaMg(CO_3)_2 = Ca^{++} + Mg^{++} + 2\ CO_3^{--}$

avec : $K_{dolomite} = \dfrac{(Ca^{++})(Mg^{++})(CO_3^{--})^2}{(CaMg(CO_3)_2)} = (Ca^{++})(Mg^{++})(CO_3^{--})^2$

dissociation de la nesquehonite : $MgCO_3.3\ H_2O = Mg^{++} + CO_3^{--} + 3H_2O$

avec : $K_{nesquehonite} = \dfrac{(Mg^{++})(CO_3^{--})(H_2O)^3}{(MgCO_3.3\ H_2O)} = (Mg^{++})(CO_3^{--})$

S'agissant des solutions de magnésium en équilibre avec les différents sels susceptibles de se trouver dans la matrice solide, nous remarquons ceci :

- la brucite $Mg(OH)_2$ n'entre pas en considération pour des $P\ CO_2$ supérieures à $3,7.10^{-4}$ dans la phase aqueuse
- la giobertite $MgCO_3$ est beaucoup moins soluble que la nesquehonite et peut être écartée.

Ces indications sont fournies par SCHOELLER (1956).

Les coefficients d'activité sont déterminés à partir de la force ionique, définie par le TAC.

La dissociation :

$$HCO_3^- = CO_3^{--} + H^+ \text{ , avec } K_{HCO3} = \frac{(CO_3^{--})(H^+)}{(HCO_3^-)} \text{ ,}$$

permet de tirer la valeur de l'activité en carbonate :

$$(CO_3^{--}) = K_{HCO3}(HCO_3^-)\ 10^{pH}$$

ou, encore : $\log (CO_3^{--}) = \log K_{HCO3}\ (T) + \log (HCO_3^-) + pH$

Les valeurs des constantes retenues sont les suivantes :

$pK_{HCO3} = - \log K_{HCO3} = 10,625$ à 0° C
$10,49$ à 10° C
$10,38$ à 20° C
$10,33$ à 25° C

Réf : MARONNY, NASANEN, HARNED et SCHOLES, in ROQUES (1964, p : 284)

Produits de Solubilité :

$K_{calcite} = 3,45.10^{-9}$ à 10° C
$3,2 .10^{-9}$ à 15° C

$K_{aragonite} = 5,65.10^{-9}$ à 10° C
$5,3 .10^{-9}$ à 15° C

$K_{nesquehonite} = 4,5 .10^{-5}$ à 10° C

Réf : ROQUES (1964, p : 342)

L'extrapolation de ces valeurs à toute la gamme des températures rencontrées en milieu naturel est donnée dans MISEREZ (1971 a).

Le Produit de Solubilité de la dolomite (sensu stricto, solubilité traduite en termes d'activités, puisque la réversibilité n'est pas possible) est incertain. Nous avons adopté la valeur donnée par BACK (1966) : $K_{dolomite} = 2.10^{-17}$

Finalement, les indices de saturation, en %, sont définis ainsi :

$$Isat/calcite = \frac{(Ca^{++})(CO_3^{--})}{K_{calcite}(T)} . 100$$

$$Isat/aragonite = \frac{(Ca^{++})(CO_3^{--})}{K_{aragonite}(T)} . 100$$

$$Isat/dolomite = \frac{(Ca^{++})(Mg^{++})(CO_3^{--})^2}{K_{dolomite}} . 100$$

$$Isat/nesquehonite = \frac{(Mg^{++})(CO_3^{--})}{K_{nesquehonite}} . 100$$

Pour la calcite et l'aragonite, nous ajusterons chaque calcul à la température du milieu, par correction linéaire de K sur T.

Prenons deux exemples (MISEREZ, 1971 a) :

Echantillon	T (° C)	pH	C3	TAC	Mg^{++} (mg/l)	$[HCO_3^-]$	$[Mg^{++}]$	$[Me^{++}]$
FOCACH DYNPRO 12.9.69	7,45	7,03	300	285	8,5	570.10^{-5}	$34,9.10^{-5}$	300.10^{-5}
FOBROU DYNSUR 16.9.69	9,8	7,48	225	210	11,0	420.10^{-5}	$45,2.10^{-5}$	225.10^{-5}

Ech.	$[Ca^{++}]_{C3}$	μ	f_{Ca}	f_{Mg}	f_{HCO3}	(Ca^{++})	(Mg^{++})
FOCACH	$265,1.10^{-5}$	855.10^{-5}	0,68	0,69	0,90	$180,3.10^{-5}$	$24,1.10^{-5}$
FOBROU	$179,8.10^{-5}$	630.10^{-5}	0,71	0,72	0,915	$127,7.10^{-5}$	$32,5.10^{-5}$

Ech.	(HCO_3^-)	log (HCO_3^-)	log (CO_3^{--})	(CO_3^{--})	$(Ca^{++})(CO_3^{--})$
FOCACH	$513{,}0.10^{-5}$	-2,290	-5,78	$1{,}66.10^{-6}$	$2{,}99.10^{-9}$
FOBROU	$384{,}3.10^{-5}$	-2,415	-5,42	$3{,}80.10^{-6}$	$4{,}85.10^{-9}$

Ech.	$(Mg^{++})(CO_3^{--})$	$(Ca^{++})(Mg^{++})(CO_3^{--})^2$	Isat/cal. x 100	Isat/arag. x 100	Isat/dol. x 100	Isat, nesqu $\times 10^6$
FOCACH	$4{,}00.10^{-10}$	$1{,}20.10^{-18}$	84	51	6	9
FOBROU	$1{,}23.10^{-9}$	$5{,}99.10^{-18}$	141	86	30	27

On notera, en passant, la nette prédominance de HCO_3^- sur CO_3^{--}. Cette constatation justifie la méthode d'approche de μ , telle qu'elle est définie au chapitre 3, sous-chapitre 1.2.1.

Indice expérimental de PICKNETT (1964) : Il existe une relation directe, déterminée expérimentalement, entre le TAC d'équilibre obtenu sur poudre calcaire et la modification de pH (ΔpH) issue de cette mise à l'équilibre. PICKNETT (loc. cit., p :54) montre que cette relation dépend de l'indice de saturation de la solution initiale et donne les abaques correspondants. A l'équilibre, l'indice de saturation vaut 1; il lui est supérieur lorsque la solution est sursaturée, inférieur en cas de sous-saturation. La méthode a été appliquée par STINNER (1969) sur une série d'échantillons naturels.

Indice expérimental sur la base des produits d'activités : Nous définissons cet indice de la manière suivante :

vis à vis de la calcite :

$$\text{Isat expérimental} = \frac{(Ca^{++})(CO_3^{--})}{(Ca^{++})_{CaCO3}(CO_3^{--})_{CaCO3}} = \frac{[Ca^{++}]\,[CO_3^{--}]\,f_{Ca}\,f_{CO3}}{[Ca^{++}]_{CaCO3}\,[CO_3^{--}]_{CaCO3}\,f_{Ca_{CaCO3}}\,f_{CO3_{CaCO3}}}$$

Les valeurs non annotées se rapportent aux échantillons naturels; celles qui sont accompagnées du signe CaCO3 résultent de la mise à l'équilibre sur poudre calcaire.

Comme la force ionique varie peu au cours de cette mise à l'équilibre, on a :

$f_{Ca} \cong f_{Ca_{CaCO3}}$ $\qquad$ $f_{CO3} \cong f_{CO3_{CaCO3}}$

donc : $\quad$ Isat exp. $= \dfrac{[Ca^{++}]\,[CO_3^{--}]}{[Ca^{++}]_{CaCO3}\,[CO_3^{--}]_{CaCO3}}$

$[CO_3^{--}]$ est donné, à partir du pH et de $[HCO_3^-]$, par :

$$[CO_3^{--}] = \frac{K_{HCO3}\,(T)\,[HCO_3^-]\,f_{HCO3}\,10^{pH}}{f_{CO3}}$$

de telle sorte que :

$$\text{Isat exp.} = \frac{[Ca^{++}]\,K_{HCO3}\,(T_1)\,[HCO_3^-]\,f_{HCO3}\,10^{pH}\,f_{CO3_{CaCO3}}}{[Ca^{++}]_{CaCO3}\,K_{HCO3}\,(T_2)\,[HCO_3^-]_{CaCO3}\,f_{HCO3_{CaCO3}}\,10^{pH_{CaCO3}}\,f_{CO3}}$$

Pour les mêmes raisons que ci-dessus : $f_{HCO3} \cong f_{HCO3_{CaCO3}}$

et $f_{CO3} \cong f_{CO3_{CaCO3}}$ $\qquad$ donc :

$$\text{Isat exp.} = \frac{[Ca^{++}]\,K_{HCO3}\,(T_1)\,[HCO_3^-]\,10^{pH}}{[Ca^{++}]_{CaCO3}\,K_{HCO3}\,(T_2)\,[HCO_3^-]_{CaCO3}\,10^{pH_{CaCO3}}}$$

ou encore :

$$\log \text{Isat exp.} = \log [Ca^{++}] - \log [Ca^{++}]_{CaCO3} + \log [HCO_3^-] - \log [HCO_3^-]_{CaCO3}$$

$$- \Delta pH + \log K_{HCO3}\,(T_1) - \log K_{HCO3}\,(T_2)$$

avec : $K_{HCO3}\,(T_1)$ valeur rapportée à la température de prélèvement

$K_{HCO3}\,(T_2)$ valeur rapportée à la température mesurée à l'équilibre.

Partant du principe que les mesures sur chaque paire d'échantillons (avec et sans poudre) sont effectuées à une température uniforme, on peut objectivement se demander si T_1 ne devrait pas être assimilée à T_2. Il est opportun de se référer au chapitre 2. Nous avions alors insisté sur le fait que, coupés de tout support solide, les échantillons ne marquaient aucune modification rapide de leurs qualités physico-chimiques. Dès lors, T_1 , température de prélèvement, intervient surtout en tant que facteur de dissolution du CO_2 dans la solution. Ce stock étant

acquis, les états d'équilibre thermodynamique ne peuvent être comparés que sur la base d'une prise en considération de T_2, uniforme. Dans ce cas, la formule peut encore être simplifiée ainsi :

$$\log Isat\ exp. = \log [Ca^{++}] - \log [Ca^{++}]_{CaCO3} + \log [HCO_3^-] - \log [HCO_3^-]_{CaCO3} - \Delta pH$$

$[Ca^{++}]$ peut être déterminé soit directement par SAA, soit indirectement à partir de C3, et soustraction de $[Mg^{++}]$.

ΔpH est donné par : $pH_{CaCO3} - pH$.

3.3.2. Concordance des diverses méthodes

Les Fig. 49 expriment la concordance entre la méthode théorique de BACK, rapportée au Produit de Solubilité de la calcite, et la méthode expérimentale, exprimée par ses deux modes de résolution, soit, en a) : PICKNETT et, en b) : méthode dite "des produits d'activités".

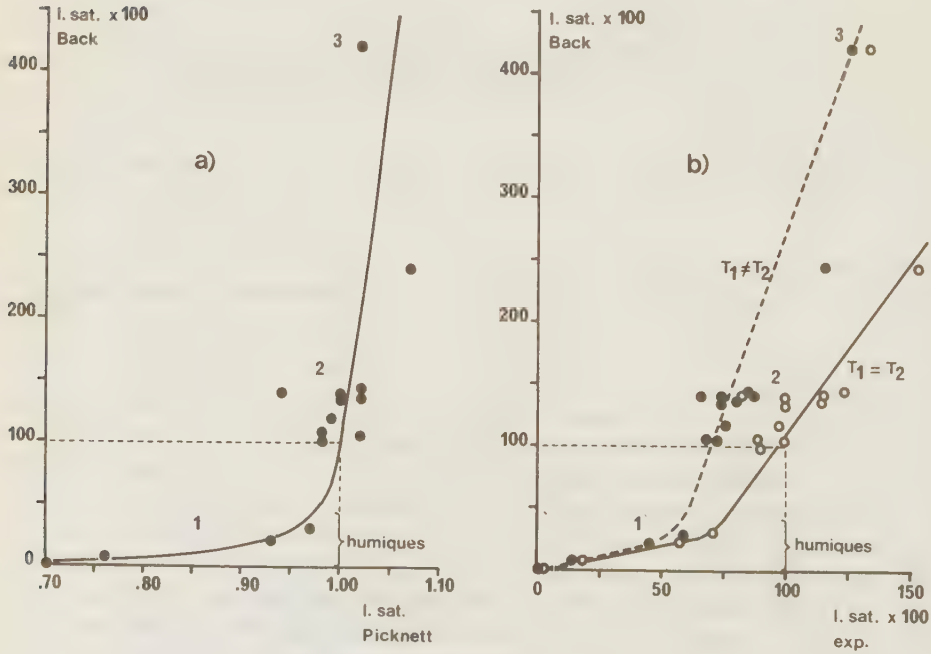


Figure 49. Concordance entre indices de saturation théoriques (BACK) et indices expérimentaux(a) : PICKNETT; b) : méthode des produits d'activités). 1 : CACHOT, 2 : BRANDT, AREUSE, SERJER, NOIRAI, etc..., 3 : TAILLE (Lac des Taillères).

En cas de virage étalé, l'ultime valeur a été adoptée. Dans chaque cas, les courbes subissent une brusque flexure au niveau de 100 % de saturation. Ce comportement est partiellement attribué à une perturbation par les substances humiques aux faibles valeurs de l'indice de saturation, mais l'allure générale des courbes dépend surtout des dénominateurs considérés. Sur la Fig. 49 b), on remarque qu'il est justifié de considérer $T_1 = T_2$ plutôt que $T_1 \neq T_2$.

En définitive, cet indice de saturation n'a qu'une valeur relative, hormis dans la zone des eaux équilibrées. Il reste néanmoins, quelle que soit la méthode adoptée, un solide moyen d'investigation.

3.3.3. Application au bassin supérieur de l'Areuse

Les indices de saturation vis à vis des carbonates de calcium et magnésium ont été calculés sur l'ensemble des prélèvements effectués dans le bassin supérieur de l'Areuse. La seconde méthode de BACK a été utilisée, comme lors de notre publication intermédiaire (MISEREZ, 1971 a) sur le même sujet. Par rapport à cette dernière, un grand nombre de valeurs nouvelles ont été déterminées, notamment dans l'aire d'infiltration. La Fig. 50 montre une distribution verticale de ces indices, la Fig. 51 en exprime les tendances horizontales. Les résultats y sont consignés dans un cycle annuel arbitraire.

Ces figures sont suffisamment explicites pour nous dispenser d'un commentaire détaillé. Dans les grandes lignes, les observations suivantes peuvent être faites :

- En l'absence de matières humiques importantes et exception faite de l'exutoire, la tendance moyenne est à la sursaturation vis à vis de la calcite. Pour l'aragonite, l'équilibre est à peu près réalisé,[1] quoique de nombreux prélèvements restent dans le domaine sous-saturé. Il faut se garder, toutefois, de voir une tendance générale et obligatoire des eaux à l'incrustation. ROQUES (1964, p : 394) démontre que la métastabilité de la calcite s'étend dans une large zone et bien au-delà de l'état de sursaturation. Parallèlement, le phénomène de calcification, quoique possible aux niveaux supérieurs et moyens de la nappe, tels que caractérisés par leurs indices, paraît contrarié par l'importante charge magnésienne et d'autres

1) En anecdote, relevons pourtant la constitution aragonitique quasi absolue des coquilles de mollusques vivants prélevés par BERNASCONI (1972) dans les eaux souterraines jurassiennes (phosphatases, présence d'anhydrase carbonique, de Sr)

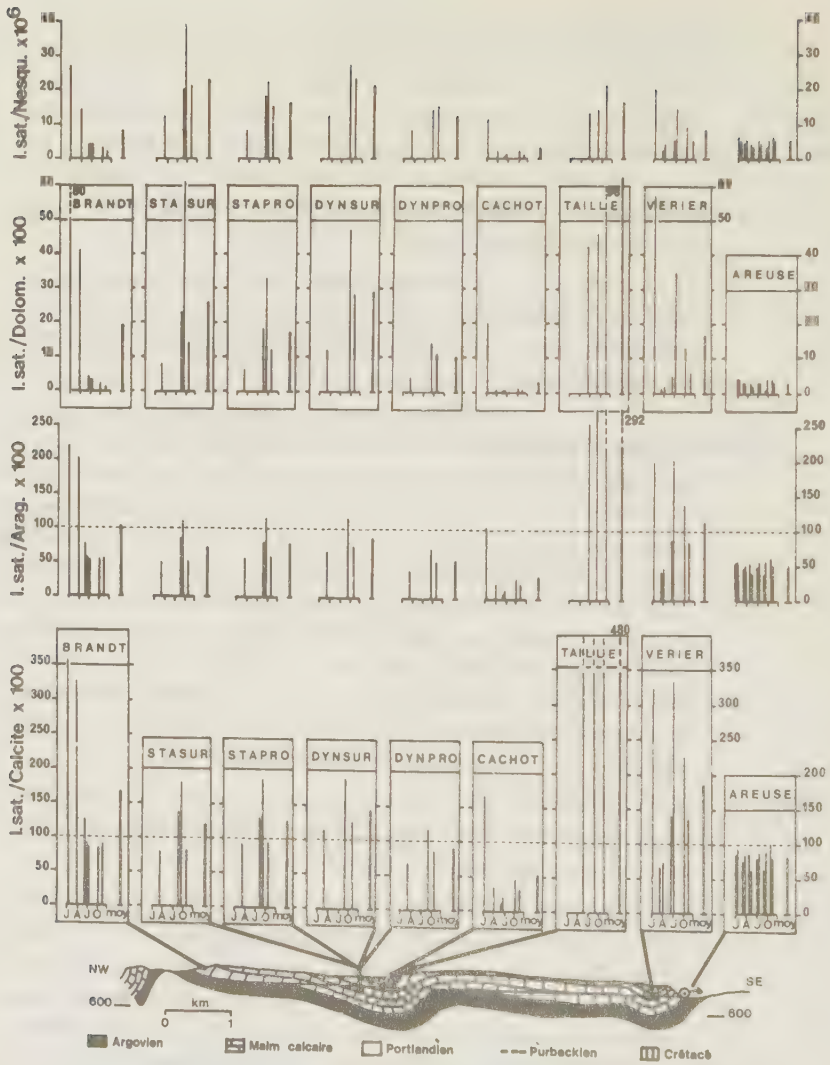


Figure 50. Distribution spatiale et temporelle des indices de saturation vis à vis des carbonates : coupe à travers le bassin supérieur de l'Areuse

J : janvier et juillet A : avril O : octobre moy : moyenne

Esquisse géologique de J.MEIA (in TRIPET, 1972)

Figure 51. Distribution spatiale et temporelle des indices de saturation vis à vis des carbonates : zone noyée du bassin supérieur de l'Areuse
J : janvier et juillet A : avril O : octobre moy : moyenne
Esquisse géologique de J.MEIA (in TRIPET, 1971)

électrolytes tels que Na^+ (CARO, 1965; SCHOELLER, 1965). En revanche, on objectera que cette incrustation devrait être accrue par l'effet homoïonique du gypse dont la présence n'est pas rare dans certaines formations de l'aquifère. En définitive, l'incrustation, sous forme de calcite, devrait être possible localement et temporairement. Pour autant que les particularités géochimiques de la roche encaissante s'y prêtent, nous retenons volontiers la notion de "relais" d'incrustation et de dissolution.

- Vis à vis de la dolomite et, a fortiori, de la nesquehonite, les solutions sont, jusque dans le cas extrême du Lac des Taillères (TAILLE) - et ce cas ne signifie rien, dans la mesure où le rapport $[Mg^{++}]/[Ca^{++}]$ est très éloigné de 1 - en état d'agressivité. Il ne pouvait en être autrement : on n'a jamais observé, dans des conditions naturelles reconstituées et à température normale, de dolomite néoformée. A ce sujet, les modèles de"dolomitisation" proposés par USDOWSKI (1967) et LIPPMANN (1973) sont fondamentaux. Aucun de ces modèles (expérimentaux) ne permet d'envisager la néoformation de dolomite, en solution aqueuse et température normale, dans des durées à l'échelle d'une vie humaine. Mais la voie suivie permet d'en fixer les modalités à plus long délai : à partir de systèmes englobant les ions Ca^{++}, Mg^{++}, HCO_3^-, SO_4^{--} et Cl^-, selon USDOWSKI (loc. cit.), par inclusion de ions Mg^{++} et CO_3^{--} dans le réseau préexistant de la calcite (analogie avec la "norsethitisation"), selon LIPPMANN (loc. cit.). Tout essai tentant de néoformer, dans de brefs délais, de la dolomite à partir de solutions sursaturées conduit à la précipitation de la calcite (faible rapport Mg/Ca dans la solution de départ) ou de l'aragonite (rapport Mg/Ca élevé) (LIPPMANN, 1973, p : 109 à 112).

Ceci dit, revenons-en aux eaux karstiques. La sursaturation théorique vis à vis de la dolomite serait-elle réalisée, qu'elle ne le serait que par l'importance des ions CO_3^{--} et Ca^{++} en solution. Dès lors, c'est bien de calcite néoformée, éventuellement magnésienne, qu'il faudrait parler. Sans aller jusqu'à la notion d'équilibre, nous constatons que la solubilité de la dolomite, aux niveaux où elle est abondante, est contrariée par la charge déjà considérable en bicarbonate de calcium. L'accroissement de Mg^{++} dans la solution devrait se faire aux dépens de Ca^{++}, précipitant sous forme de calcite. Cet échange - il s'agit bien de cela - trouve cependant sa limite, parce que le magnésium ainsi dissous tend à accroître, à nouveau, la solubilité de la calcite. Ce fait est à l'origine de toutes les controverses concernant la genèse des paysages ruiniformes, à partir de calcaires dolomitiques. La physicochimie indique que sous faible pression de CO_2 et à 25° C la dolomite est plus soluble que la calcite (SCHOELLER, 1962). Si cette donnée est en contradiction avec de nombreuses observations géomorphologiques (îlots dolomitiques, témoins d'une solubilisation plus intense de la

calcite), c'est, qu'en présence de calcite, la dolomite tendrait à être beaucoup moins soluble que celle-ci. Il s'agit là de l'avis de CARO (1965). Par ailleurs, STUMM et MORGAN (1970, p : 195) indiquent que, pour une teneur en Ca^{++} bien définie, une oscillation, même minime, du pH aux abords des valeurs observées dans les eaux karstiques, inverse le rapport des solubilités calcite - dolomite.

- L'accroissement des indices moyens, des extrémités vers le centre du bassin, est conforme aux lignes d'écoulement. Ces indices sont maximum pour FOBREV, point de confluence, minimum et semblables de part et d'autre (FOBROU et FOCLEF). FOVERR, et bien que cette parenté soit fortuite, peut être assimilé à FOCACH. Comme BACK (1963) l'observe dans le centre de la Floride, la carte piézométrique est quasiment superposable à la carte d'isochimisme.

- Alors que DYNPRO, dont nous avons dit qu'il était partiellement caractéristique de la nappe profonde, est relativement conforme à AREUSE (Isat/dolomite étant cependant un peu supérieur dans le premier cas), il n'en est pas de même pour les autres niveaux de l'aquifère. La nappe superficielle présente une sursaturation moyenne assez nette. Ce fait a également été constaté dans le bassin de la Noiraigue : de 78 à 276 % de saturation vis à vis de la calcite dans les forages, contre 99 % à la source, lors de notre unique campagne à fin août 1971. Nous y voyons plusieurs raisons possibles :

  1. par leur position géologique, les forages ne sont pas représentatifs de l'ensemble de la nappe, surtout dans sa partie supérieure.

  2. les moyennes annuelles ne tiennent pas compte du "poids" réel de chaque résultat individuel (étendue dans le temps et dans l'espace, soit volume d'eau concerné par chaque valeur pondérale); c'est ainsi que les valeurs inférieures à 100 % vis à vis de la calcite pourraient caractériser une bonne part du volume d'eau transféré;

  3. des précipitations chimiques (calcite) interviennent entre les niveaux supérieur et inférieur de la nappe;

  4. les infiltrations, à partir de la nappe quaternaire, riches en substances humiques et à faible indice de saturation, "rectifient" les indices de la nappe entre les deux niveaux.

- En présence de substances humiques, la notion de sur et sous-saturation perd une grande part de sa signification. Ces sub-

stances interviennent d'une part au sein même de la phase aqueuse, en complexant les ions Ca^{++} et Mg^{++} (cas discuté plus loin), d'autre part au niveau de la phase solide, en se fixant sous forme de couche monomoléculaire, inhibitrice d'échanges à l'interface. Ce deuxième cas a été mis en évidence par SUESS (1970) sur des eaux de mer. D'une manière générale, les échantillons chargés en matières organiques sont nettement sous-saturés. Le pH de la solution est, en effet, abaissé par la présence de groupes acides -COOH et par une abondante production secondaire de CO_2 biologique. Ce cas est illustré par la série CACHOT. En revanche, il peut arriver, qu'en vertu de sa configuration, le volume d'eau soit sujet à une évaporation intense, ainsi qu'à un échange prolongé à l'interface liquide - atmosphère. La matière organique maintiendra alors des indices de saturation anormalement élevés : cas TAILLE. De telles sursaturations sont signalées par ALEKIN et MORICHEVA (1957, in HEM, 1961) à propos de fleuves de Russie.

- Attachons nous un instant à l'examen des infiltrations dans le Malm calcaire (BRANDT). Leur caractère hivernal est incrustant, par défaut de CO_2 (pH élevé). En toute autre saison et spécialement au coeur de l'été, on est peu au-dessous de la saturation vis à vis de la calcite. Ces faits sont contraires aux observations effectuées par BECK (1967) en Arizona. En un temps donné, le comportement local peut être influencé par la température. C'est ainsi que le degré de saturation est indépendant de la température de l'eau à la fin du printemps. Isat/calcite et T covarient positivement (r = 0,73) en hiver et au début du printemps; la covariation est négative (r de -0,72 à -0,88) en été et en automne. Cela signifie que, lorsque le stock de CO_2 est faible (hiver et début printemps), l'abaissement de la température favorise - tout à fait relativement, il est vrai - l'agressivité. La Loi de HENRY est vérifiée. En revanche, lorsque le stock de CO_2 est potentiellement important (été et automne), un accroissement de la température catalyse localement la production de cet anhydride : les eaux en deviennent plus agressives. Ce phénomène est spécialement marqué lors du pourissement de la végétation, en automne. Autre constatation, au cours d'une même saison : en hiver, début du printemps, et concurremment avec l'augmentation de température, les indices croissent avec la profondeur. En automne, et par effet sans doute inverse,

les indices diminuent avec la profondeur. Ces faits sont en accord avec les théories bien connues du concrétionnement en grotte (TROMBE, 1952). Entre ces deux périodes, la profondeur n'influence pas les indices, du moins jusqu'à la cote observée. Les débits sont sans influence, au contraire des configurations particulières et locales du substratum. Pour les mêmes raisons que celles invoquées peu avant à propos de la nappe superficielle (points 2, 3 et 4), on ne se formalisera pas outre mesure du caractère moyennement plus incrustant de la série BRANDT par rapport à l'exutoire. Les quantités de matière transportées à l'un et à l'autre sont en bon accord.

- Les infiltrations à composante surtout verticale (BRANDT) sont relativement conformes aux infiltrations latérales et rassemblées (VERIER), en moyenne tout au moins.
- Finalement, on considérera avec intérêt le déphasage entre valeurs maxima, tel qu'il ressort de la confrontation des évolutions saisonnières entre infiltration et nappe.

Toutes ces considérations doivent être faites avec la prudence que nous impose une matrice liquide et solide relativement compliquée. On se rappelera, en particulier, des observations telles que celles relatées par DONER et PRATT (1969) : en présence de $MgCl_2$ dissous, le carbonate de calcium peut précipiter concurremment en calcite et aragonite, avec entraînement du magnésium dans la phase solide; un tel solide constitue, à son tour, une phase plus soluble que la calcite; avec Na_2SO_4 dissous, la vaterite peut accompagner la calcite précipitée; dans ce second cas, le solide obtenu sera encore plus soluble que dans le premier cas.

4. ROLE DES SUBSTANCES HUMIQUES

4.1. Définition du terme "acide humique" et comportement

La matière organique des sols et, a fortiori, celle de leurs solutions percolantes accroît sensiblement la solubilité de la roche . Les substances humiques sont donc de première importance dans les mécanismes d'altération. D'après RANKAMA et SAHAMA (1950, p : 346), cette action est de deux ordres : a) développement microbiologique de CO_2 agressif, b) action dégradante par échanges et adsorptions cationiques. Cette matière organique est évidemment très complexe, la structure des différents composés multiple et leur poids moléculaire infiniment variable. La fraction définie

sous le nom "d'acides humiques" est plus particulièrement susceptible de nous intéresser. Sous ce terme "acide", on désigne, en général, toute une série de molécules à poids moléculaire élevé, produits de condensation des phénols, quinones et substances aminées (STUMM et MORGAN, 1970, p : 345). HANSEN et SCHNITZER (1969) reconnaissent, dans des extraits de distillation sur poudre de zinc, à partir d'échantillons de sols, des acides humiques et fulviques possédant jusqu'à 4 ou 5 noyaux benzéniques condensés (pyrène et perylène). On sait que les fonctions OH côtoient les fonctions COOH. Sur une molécule à 11 cycles condensés, FUCHS (in DELBROUCK, 1969) précise le nombre de ces fonctions : 5 COOH et 6 OH. Plusieurs auteurs (in DELBROUCK, loc. cit.) proposent une classification en 3 groupes : les préhumines, les acides humiques "sensu stricto", l'humine. Seul le second groupe, soluble dans la soude, possède une action vraiment acide, susceptible de mobiliser le calcaire. Dans les sols calciques et riches en azote, on reconnaît,en particulier, des acides dits "gris et bruns - noirs". ESPIAU et LARGUIER (1970) montrent par ailleurs que les acides humiques et fulviques constituent de 50 à 75 % de la matière organique totale des sols.

Une solution riche en acides humiques est agressive vis à vis de nombreux minéraux, en particulier vis à vis de la calcite et de la dolomite (BAKER, 1973). DELBROUCK (1969) met en évidence deux paliers d'acidité, à 4,87 et 6,60, sur des extraits tourbeux. Le même auteur reconnaît le rôle agressif de ces extraits sur le substrat. En plus, et si les ions Ca^{++} en solution sont mobilisés, probablement sous forme de complexes, par cette fraction humique, une partie du bicarbonate nécessaire à la condition de neutralité électrique deviendrait agressif. Tous les composés de la fraction humique des eaux naturelles ne présentent pas la même agressivité vis à vis du calcaire. C'est ainsi que SWAIN (1970, p : 310) ne détecte le ion Ca^{++} que dans la fraction à poids moléculaire peu élevé. Plusieurs auteurs estiment que les humates de calcium et magnésium sont rapidement précipités dans les solutions. DELBROUCK (loc. cit.) pense le démontrer "in situ", à propos d'eaux initialement riches en acides libres : après contact prolongé avec un substratum calcaire, la charge humique est pratiquement éliminée des eaux souterraines. Il en conclut que la

charge humo-calcique est éliminée par floculation du complexe. Ces résultats ne sont pas conformes à nos observations, montrant, au contraire, que les complexes formés sont solubles ou tout au moins parfaitement dispersés. L'explication semble avoir été fournie par BAKER (1973) : la solubilité des humates dans l'eau est parfaitement réalisée, pourvu qu'un excès d'acides libres mobilise les ions dans la solution. Nous attribuons plutôt le déficit final en matières organiques, après un parcours souterrain prolongé, à leur oxydation et dégradation par l'oxygène dissous.

4.2. Expérimentation

Sans entrer dans toutes les considérations théoriques effleurées ci-dessus, quels sont l'importance et le rôle effectif des acides humiques dans notre région? Notre méthode d'investigation, très simple et peu sophistiquée, tend à définir la part organique véritablement agressive vis à vis du carbonate de calcium. A cet effet, une série d'essais a été menée en laboratoire et leurs résultats appliqués à l'étude de terrain.

Un fragment de tourbe, provenant du Cachot, a été émietté et dispersé dans de l'eau bidistillée. Il en résulte, après agitation et filtration sur milipore 0,45 μ , une solution absolument limpide, mais caractérisée par une intense coloration due aux acides humiques, en partie sous forme d'humates, en tout cas non extractible à l'isooctane. Cette solution constituera une fraction mère, à partir de laquelle diverses dilutions connues seront obtenues. 100 ml de chacune de ces solutions sont alors mis en contact avec 2 g de calcite Merck précipitée. On agite dans des flacons laveurs, au moyen d'un courant d'azote, ceci durant 24 h et à 20° C, puis les solutions sont filtrées, sur 0,45 μ . Un essai à blanc (eau bidistillée, sur calcite) est mené de la même façon. De tels essais tendent à mettre en évidence un équilibre calcium - acides humiques en absence totale d'une P CO_2 équilibrante. Le calcium dissous et mobilisé dans la solution n'y subsiste que par la fonction complexante ou neutralisante de la matrice organique. Ce calcium étant dosé par SAA dans chaque solution, nous obtenons un graphe tel que celui de la Fig. 52. La solution mère contenant, dès le début de l'expérience, une certaine quantité de calcium relaxée par la tourbe, on constate un accroissement non linéaire

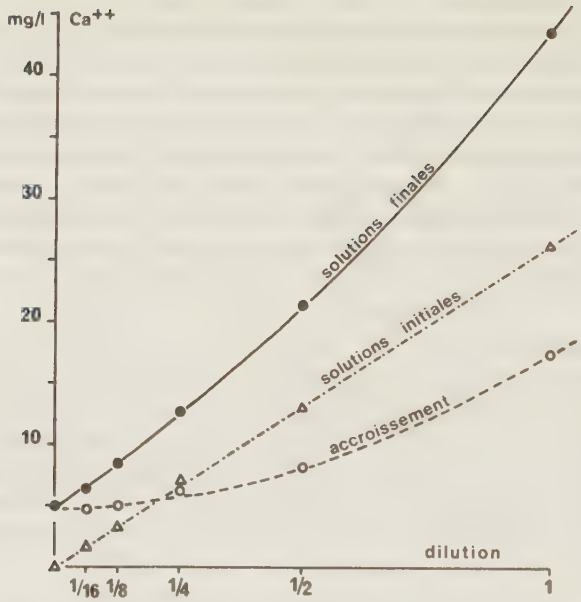


Figure 52. Mise à l'équilibre de solutions humiques extraites de la tourbe, sur poudre calcaire et sous azote (24 h)

de cet élément à la fin du barbotage. Cet accroissement est surtout sensible aux fortes concentrations organiques (faibles dilutions); il n'est pas nul dans l'eau bidistillée et nous en avons tenu compte. Mais, plus que cet accroissement, le contenu final de chaque solution doit être pris en considération.

Les teneurs en calcium doivent être mises en parallèle avec le contenu organique, mesuré dans chaque solution. La méthode de dosage importe peu, mais elle sera naturellement la même que celle que nous utiliserons pour caractériser les eaux naturelles récoltées par ailleurs. Comme déjà dit au chapitre 2, sous-chapitre 2, nous avons choisi la spectrophotométrie UV. Selon LINDQVIST et BERGMAN (1966), cette valeur d'extinction, à 270 nm, dépend fortement du pH. Cependant, sur nos propres solutions naturelles, dont le pH est porté d'une part à 1 et d'autre part à 11, au moyen de HCl et NaOH, l'extinction est à peine plus marquée dans le premier que dans le second cas. L'écart n'est certes plus décelable quand on passe de pH 6 à pH 8, étendue la plus large de nos gammes

naturelles. Ce fait est probablement dû à l'extrême stabilité des complexes humo-calciques de nos eaux. Tant avec HCl 0,01 n qu'avec NaOH 0,02 n, aucun pK n'a pu y être mis en évidence, au contraire de ce qu'observe DELBROUCK (1969). Comme autre méthode de dosage, nous aurions également pu envisager de mesurer la demande chimique en oxygène ($KMnO_4$ ou $K_2Cr_2O_7$), telle que BRAY (1972) l'utilise pour mettre en parallèle agressivité et contenu organique. Cette méthode ne paraît pas très adéquate, car, selon ESPIAU et LARGUIER (1970), les facteurs d'équivalence y sont mal définis, en vertu de plusieurs états d'oxydation du carbone organique.

La reproductibilité de la teneur finale en Ca^{++}, pour une valeur d'extinction donnée, donc pour une concentration en acides humiques identique, a été vérifiée. Pour cela, l'opération complète, décrite ci-dessus, a été effectuée à plusieurs reprises, à partir de nouveaux échantillons de tourbe. La Fig. 53 montre la superposition de deux séries, à partir de deux solutions mères différentes. La correspondance est bonne.

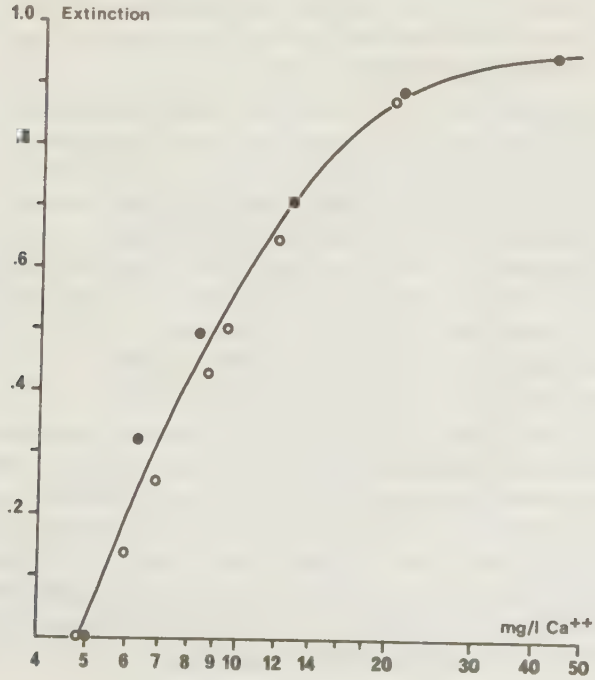


Figure 53. Relation acides humiques (extinction) - calcium lié, sur deux séries de dilutions, à partir d'extrait de tourbe. Après 24 h de contact avec poudre calcaire, sous azote, la concordance des deux courbes prouve la reproductibilité.

4.3. Part du calcium lié aux humates dans les eaux jurassiennes

En mesurant l'extinction à 270 nm des eaux karstiques jurassiennes, et sur la base des expériences relatées ci-dessus, nous servant d'étalonnage, nous sommes à même de définir :

a) l'importance relative des acides humiques

b) la quantité de $CaCO_3$ mobilisée par ces acides, par suite la part des duretés totales non contrôlée par les bicarbonates

c) une équivalence acides humiques - bicarbonates (que nous appelons "secondaires" et qui sont disponibles), selon l'un des schémas :

$$2\ R\text{-}COOH + CaCO_3 = (R\text{-}COO)_2Ca + H^+ + HCO_3^-$$

ou $$R\text{-}COOH + CaCO_3 = R\text{-}COOCa^+ + HCO_3^-$$

ou $$2\ R\text{-}(COOH)_2 + CaCO_3 = R_2\text{-}(COOH)_2(COO)_2Ca + H^+ + HCO_3^-$$

suivant le nombre de groupements acides utiles.

Dans le dernier cas, en tenant compte d'une fonction COOH utile et selon DELBROUCK (1969), 4 mEg d'acides correspondent à 2 mEg de carbonates, ou 1 mEg d'acides à 0,5 mEg de carbonates, soit 50 mg. Ces modèles sont compatibles avec ceux proposés par BRAY (1972, p : 66).

Le point b) paraît le plus utile, dans la mesure où il répond instantanément à la question posée en tête de chapitre : quel est le rôle des acides humiques dans la dissolution, puis la stabilité du calcaire en solution? Le Tableau 51 donne, pour divers points d'eau, la part du calcaire dont on peut attribuer la dissolution, puis le maintien dans la solution aux substances humiques seules. Dans la mesure où une part de bicarbonates est mise à disposition pour un surplus d'agressivité normale, le calcaire ainsi dissous vient en supplément de la quantité permise par la pression de CO_2.

Au vu de ces résultats - cas minima, puisque rapportés à des solutions privées de CO_2 par un courant d'azote, le $CaCO_3$ dissous dans l'eau bidistillée étant par ailleurs soustrait (4,9 x 2,5 = 12,2 mg/l $CaCO_3$ sur la Fig. 53) - une part importante de certaines eaux quaternaires est nettement influencée par le facteur organique. En profondeur, l'oxygène dissous et les microorganismes dégradent cette matière organique. Le calcium est libéré des humates. Son histoire ultérieure dépendra de divers facteurs, par exemple :

Niveau	CODE	Date	$CaCO_3$ total (C3,mg/l)	$CaCO_3$ lié aux humates (mg/l)	% lié
Infiltration	CACH 01	4. 6. 70	75	33,2	44
	" 02	"	55	39,0	71
	" 03	"	105	49,0	47
	" 04	5. 6. 70	77,5	35,2	45
	" 05	"	75	24,5	33
	" 07	"	115	34,0	30
	" 08	"	107,5	35,2	33
	" 09	"	147,5	29,5	20
	" 10	"	102,5	39,0	38
	" 11	"	117,5	32,7	28
	" 12	"	162,5	28,2	17
	CACH 02	7. 10.70	40	36,5	91
	" 04	"	290	29,0	10
	" 08	"	200	39,0	19
	" 09	"	257,5	20,7	8
	" 12	"	240	27,0	11
	CACH 04	17.11.70	230	29,0	13
	CACH 04	14.1. 71	305	16,5	5
	" 08	"	205	29,0	14
	" 09	"	242,5	18,2	7
	" 12	"	232,5	18,2	8
	CACH 04	30.3. 71	222,5	27,0	12
	" 08	"	180	19,0	11
	" 09	"	195	17,7	9
	" 12	"	215	17,7	8
	CACH 02	18.6. 71	32,5	42,7	131 1)
	" 04	"	220	40,2	18
	" 08	"	157,5	44,0	28
	" 12	"	232,5	34,5	15
	BRAND 1	19.11.70	152,5	2,7	2
	" 2	"	125	6,5	5
	TAILLE	17.11.70	142,5	5,1	4
	VERIER	7. 10.70	260	5,5	2
	"	17.11.70	237,5	6,7	3
Exutoire (nappe profonde)	AREUSE	16.2. 70	202,5	0,7	0
	"	23.2. 70	162,5	1,2	1
	"	2. 3. 70	195	0,7	0
	"	9. 3. 70	212,5	0,5	0
	"	16.3. 70	212,5	0,7	0
	"	16.6. 71	232,5	2,2	1
	SERJER	16.2. 70	247,5	0,0	0
	"	23.2. 70	222,5	0,0	0
	"	2. 3. 70	242,5	0,0	0
	"	9. 3. 70	242,5	0,0	0
	"	15.3. 70	240	0,0	0
	SEYON	16.2. 70	167,5	0,0	0
	"	23.2. 70	167,5	0,0	0

Tableau 51. Part du calcaire dont la dissolution peut être attribuée aux humiques, pour un choix d'échantillons

(suite page suivante)

1) ce résultat signifie qu'une partie des humiques est encore à même de mobiliser du calcium

Niveau	CODE	Date	$CaCO_3$ total (C3,mg/l)	$CaCO_3$ lié aux humates (mg/l)	% lié
Exutoire (nappe profonde)	NOIRAI	1. 12.69	240	9,2	4
	"	16.2. 70	212,5	4,0	2
	"	23.2. 70	190	8,2	4
	"	2. 3. 70	205	4,5	2
	"	9. 3. 70	215	2,2	1
	"	16.3. 70	222,5	2,0	1
	"	23.3. 70	227,5	3,3	1
	"	31.3. 70	205	5,5	3
	"	6. 4. 70	215	5,5	3
	"	13.4. 70	215	3,7	2
	"	20.4. 70	170	5,7	3
	"	25.4. 70	157,5	6,2	4
	"	4. 5. 70	200	4,2	2
	"	11.5. 70	185	1,5	1
	"	19.5. 70	185	3,5	2
	"	25.5. 70	197,5	2,7	1
	"	22.6. 70	202,5	7,2	4
	"	20.7. 70	227,5	8,5	4
	"	17.8. 70	235	5,7	2
	"	14.9. 70	250	6,5	3
	"	12.10.70	257,5	8,6	3
	"	2. 11.70	240	6,5	3
	"	16.11.70	252,5	8,0	3
	"	7. 12.70	235	7,5	3
	"	4. 1. 71	232,5	1,7	1
	"	1. 2. 71	170	7,0	4
	"	2. 3. 71	225	2,7	1
	"	16.6. 71	250	12,2	5
Infiltration	SIEBRU A	21.7. 72	30	6,5	22
	" A	"	27,5	4,7	17
	" A	22.7. 72	35	4,0	11
	" A	23.7. 72	37,5	3,2	9
	SIEBRU B	21.7. 72	25	8,7	35
	" B	"	27,5	7,2	26
	" B	22.7. 72	30	4,7	16
	" B	23.7. 72	27,5	3,7	13
	SIEBGO -100m	21.7. 72	104	2,2	2
	" -117m	"	98,5	2,2	2
	" -213m	"	92	2,0	2
	" -225m	"	92,5	3,2	3
	" -240m	"	87	6,3	7
	" -240m	"	93,5	2,5	3
	" -240m	"	83	2,5	3
	" -300m	"	100	2,7	3
	SIEBGO -300m	23.7. 72	102	2,0	2
	" -300m	"	108	2,2	2

Tableau 51. (suite) Part du calcaire lié aux humiques. 50 mg/l de carbonates de calcium liés correspondent à 1 mEg/l d'acides (DELBROUCK, 1969).

nature de la matrice aqueuse au niveau en question ou destination du CO_2 secondaire produit lors de cette dégradation humique. C'est ainsi que des conditions locales de précipitation pourront s'établir, au-delà desquelles l'agressivité reprendra le dessus ou, qu'au contraire, une pérennité de la charge dissoute sera observée.

Lorsque l'absence de sols au point d'enfouissement et l'existence d'importants conduits favorisent une infiltration rapide, la charge humique peut demeurer stable jusqu'à une grande profondeur dans la zone dénoyée. Cette réflexion nous est suggérée par l'examen des échantillons SIEBGO, non dépourvus de fraction organique, malgré la dilution (veines d'eau étrangères à la couverture gréseuse et condensation). La source de la Noiraigue (NOIRAI) - cas fort connu - sous-entend, pour sa part, une circulation assez rapide et en régime noyé d'une fraction non négligeable d'eaux tourbeuses.

L'importance de la charge humique décroît sensiblement en saison froide, mais nous ne pouvons nous prononcer quant à la température optimale de leur activité chimique. Les effets à considérer sont multiples et les avis partagés : DELBROUCK (1969) voit leur stock amplifié et leur action accrue sous climat chaud, tandis que pour BAKER (1973) ces substances participent puissamment à l'altération sous climat tempéré froid.

Chapitre 8

AGRESSIVITE DES EAUX VIS A VIS DE LA PHASE SILICATEE

1. SYSTEMES Na_2O - RESP. K_2O - SiO_2 - Al_2O_3 - H_2O

1.1. Hypothèses de travail

L'évolution de la phase silicatée constitue certainement le chapitre le plus difficile du domaine de l'altération. Les très nombreux travaux en cours démontrent que le problème doit et peut être abordé de multiples façons et dans des spécialités très diverses. On se permettra de citer en exemple l'Opération concertée de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (IV et Ve Plan), organisme français aux travaux duquel notre modeste laboratoire a été associé. Les résultats en ont été synthétisés par MILLOT et al. (1971). Les principales spécialités représentées au cours de cette opération démontrent les différentes approches possibles :

- travaux de terrain et observations naturelles
- mesures et analyses minéralogiques et géochimiques
- synthèses et altérations expérimentales
- mécanismes physico-chimiques et thermodynamiques.

N'étant pas un spécialiste des argiles, notre contribution consiste à relier des observations "in situ", réalisées dans la phase aqueuse, aux séquences d'altération définies sous l'angle des équilibres thermodynamiques et cadrées par des diagrammes de l'école de GARRELS. Le fait n'est pas nouveau en soi. Pour mémoire, nous citerons les travaux de FETH, ROBERSON et POLZER (1964), ERIKSSON et KHUNAKASEM (1966), TARDY (1969), etc...

Pourtant, aucune application de ces méthodes ne nous paraît avoir, jusqu'ici, été reportée sur l'étude globale du karst, en tenant compte de ses données géochimiques objectives. En cela réside l'originalité de ce chapitre, lequel complète et précise certains faits déjà relatés (MISEREZ, 1970 a)

Compte tenu de l'inventaire de PERSOZ (in KIRALY, 1973), il est tenu pour probable que le contenu sodique et potassique des roches du Jura soit, à l'exception de quelques horizons qui n'entrent pas en ligne de compte pour la zone affleurante, essentiellement lié

à la phase silicatée argileuse. Selon POCHON (thèse, en préparation) ce fait est confirmé et accentué dans les horizons pédologiques. En plus, et même si ces alcalins devaient, par les lois de la diagenèse, être initialement liés à la phase carbonatée, l'extrême solubilité des minéraux envisageables exclut toute relation d'équilibre entre cette phase et les solutions infiltrantes. Les contrôles de solubilité seraient ainsi laissés à l'initiative de la phase silicatée seule. Inversement, les bicarbonates de ces solutions ne sauraient combiner les alcalins. Citant des minéraux du type nahcolite $NaHCO_3$, trona $NaHCO_3.Na_2CO_3.2\ H_2O$, natron $Na_2CO_3.10\ H_2O$ ou thermonatrite $Na_2CO_3.3\ H_2O$, GARRELS et CHRIST (1967, p : 264) constatent, avec TRUESDELL (1959, in SCHMITT, 1962) que leur existence est strictement limitée aux solutions salines et hypersalines à très grande force ionique. Les complexes aqueux du type $NaHCO_3^{o}$ (aq) et $NaCO_3^{-}$ (aq) peuvent également être passés sous silence dès que l'activité de l'eau s'approche de l'unité (chapitre 3).

A la suite de ces remarques, il paraît légitime d'utiliser le contenu sodique et potassique des eaux karstiques, concurremment avec les teneurs en silice dissoute, pour évaluer les séquences d'altération des phyllites argileuses correspondantes. Au vu des matrices de corrélation (chapitre 4, sous-chapitre 1), il y a bien relation entre alcalins et silice dissous. S'agissant des ions alcalino-terreux - autres cations des édifices silicatés à considérer - le problème est considérablement compliqué par l'existence des minéraux de la phase carbonatée. Le facteur de contrôle de Ca^{++} ou Mg^{++} dans la solution est, en majeur partie, du domaine carbonates - CO_2 - H_2O. Cet ultime système entre pourtant en interaction avec la phase silicatée, ne serait-ce que sous la forme de mécanismes du genre :

$$\text{cation - Al - silicates} + H_2CO_3 + H_2O$$
$$= HCO_3^{-} + H_4SiO_4 + \text{cation + Al - silicates}$$

(STUMM et MORGAN, 1970, p : 391).

Par exemple, l'albite - qui n'entre pas en ligne de compte, s'agissant du domaine karstique - suivrait la séquence :

$$2\ H_2CO_3 + 9\ H_2O + 2\ \underset{\text{albite}}{NaAlSi_3O_8}$$
$$= \underset{\text{kaolinite}}{Al_2Si_2O_5(OH)_4}\ (s) + 4\ H_4SiO_4\ (aq) + 2\ Na^{+} + 2\ HCO_3^{-}$$

(BERNER, 1971, p : 175)

Il pourrait en être de même pour la montmorillonite, par exemple; ce n'est pas exclu.

Dans ce cas, une corrélation à trois, sodium - bicarbonates - acide silicique, devrait être envisagée. On comprend vite qu'une telle corrélation n'est sûrement pas perceptible dans une matrice d'eau calcaire. En effet, trop de facteurs subséquents peuvent être invoqués : relativité des bicarbonates ainsi formés, face à ceux libérés par le mécanisme $H_2CO_3 + CaCO_3 = Ca^{++} + 2\ HCO_3^-$, variation des concentrations par modification des débits, etc...

En conséquence, c'est bien sur deux modèles simplifiés et distincts, concernant chaque fois l'un des alcalins face aux silicates, qu'une étude de détail aura le plus de chance d'aboutir.

1.2. Relations et diagrammes d'équilibre

L'altération des silicates résulte de la réaction du ion H^+. Les séquences conduisent, en principe, à des minéraux de plus en plus simples et enrichissent les solutions infiltrantes de ions tels que Na^+, K^+ ou d'autres encore, ainsi que de silice, exprimée sous la forme de l'un de ses acides, par exemple H_4SiO_4. Nous examinerons tout d'abord - rappel théorique nécessaire - les différentes réactions chimiques qui lient entre eux divers constituants de la phase silicatée, minéraux primaires ou argiles, dans les systèmes Na_2O - resp. K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O .

GARRELS et CHRIST (1967) ont établi ces relations dans le système K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O :

$$\underset{\text{feldspath}}{2\ KAlSi_3O_8\ (s)} + 2\ H^+\ (aq) + 9\ H_2O\ (l) = \underset{\text{kaolinite}}{Al_2Si_2O_5(OH)_4\ (s)} + 4\ H_4SiO_4\ (aq) + 2\ K^+\ (aq)$$

$$\underset{\text{feldspath}}{3\ KAlSi_3O_8\ (s)} + 2\ H^+\ (aq) + 12\ H_2O\ (l) = \underset{\text{mica}}{KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2\ (s)} + 6\ H_4SiO_4\ (aq) + 2\ K^+\ (aq)$$

$$\underset{\text{mica}}{2\ KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2\ (s)} + 2\ H^+\ (aq) + 3\ H_2O\ (l) = \underset{\text{kaolinite}}{3\ Al_2Si_2O_5(OH)_4\ (s)} + 2\ K^+\ (aq)$$

$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (s) + 5 H_2O (l)
kaolinite

= $Al_2O_3.3\ H_2O$ (s) + 2 H_4SiO_4 (aq)
gibbsite

2 $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$ (s) + 2 H^+ (aq) + 18 H_2O (l)
mica

= 3 $Al_2O_3.3\ H_2O$ (s) + 6 H_4SiO_4 (aq) + 2 K^+ (aq)
gibbsite

En ce qui concerne le système Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O , les données de la littérature sont assez contradictoires, en raison de l'incertitude qui plane sur la formule moyenne de la montmorillonite. A partir des travaux de GARRELS, ERIKSSON et KHUNAKASEM (1966) proposent un diagramme d'équilibre assez différent de celui obtenu par FETH, ROBERSON et POLZER (1964). Ces derniers donnent les relations d'équilibre suivantes :

2 $NaAlSi_3O_8$ (s) + 2 H^+ (aq) + 9 H_2O (l)
albite

= $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (s) + 4 H_4SiO_4 (aq) + 2 Na^+ (aq)
kaolinite

8 $NaAlSi_3O_8$ (s) + 6 H^+ (aq) + 28 H_2O (l)
albite

= 3 $Na_{0,66}Al_{2,66}Si_{3,33}O_{10}(OH)_2$ (s) + 14 H_4SiO_4 (aq) + 6 Na^+ (aq)
montmorillonite

3 $Na_{0,66}Al_{2,66}Si_{3,33}O_{10}(OH)_2$ (s) + 2 H^+ (aq) + 8 H_2O (l)
montmorillonite

= 4 $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (s) + 2 H_4SiO_4 (aq) + 2 Na^+ (aq)
kaolinite

$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (s) + 5 H_2O (l)
kaolinite

= $Al_2O_3.3\ H_2O$ (s) + 2 H_4SiO_4 (aq)
gibbsite

3 $Na_{0,66}Al_{2,66}Si_{3,33}O_{10}(OH)_2$ (s) + 2 H^+ (aq) + 28 H_2O (l)
montmorillonite

= 4 $Al_2O_3.3\ H_2O$ (s) + 10 H_4SiO_4 (aq) + 2 Na^+ (aq)
gibbsite

Ces différentes relations, compte tenu de leurs constantes d'équilibre, peuvent être écrites en termes de :

$pH - p[Na^+] = f(p[H_4SiO_4])$, resp. $pH - p[K^+] = f(p[H_4SiO_4])$

qui conduisent aux diagrammes de la Fig. 54, tirés de FETH et al. (loc. cit.)

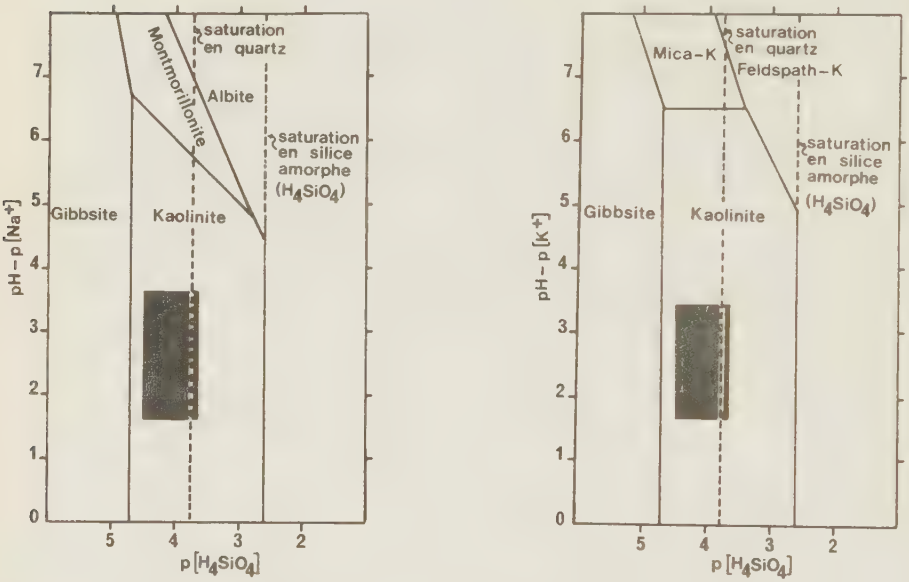


Figure 54. Diagrammes d'équilibre dans les systèmes Na_2O - resp. K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O. Les rectangles en plein définissent les aires d'existence des eaux karstiques jurassiennes. Ces diagrammes sont établis pour 25° C et 1 atm.

1.3. Séquences d'altération des eaux karstiques

Le domaine d'existence des eaux jurassiennes karstiques est très explicitement défini sur les diagrammes de la Fig. 54. Ces eaux sont groupées dans le champ de stabilité de la kaolinite.

Les séquences d'altération possibles sont réduites par rapport aux équilibres décrits ci-dessus. Elles se limitent à la désilicification des argiles dont PERSOZ (in KIRALY,1973) a défini les constituants par rapport à la fraction insoluble et suivant les étages :

chlorite : de 1,2 à 15,1 %
kaolinite : de 1,5 à 39,1 %
illite : de 15,7 à 59,0 %
montmorillonite : de **traces** à 68,8 %

En plus, on y trouve encore de traces jusqu'à 14,6 % de quartz. Ces minéraux se retrouvent, dans des proportions diverses, tant dans les argiles décantées à partir des pompages dans les nappes que dans les sols du Mont-Tendre (POCHON, thèse, en préparation). Dans le cas des horizons pédologiques, la présence de feldspaths éoliens n'est cependant jamais exclue. POCHON(1973) les met en évidence.
Si les séquences vont très nettement dans le sens montmorillonite-Na ---➤ kaolinite, resp. illite de type mica-K ---➤ kaolinite, pour ne prendre que les constituants des diagrammes, ce passage n'est naturellement pas aussi simple et immédiat que les données théoriques l'admettent. Bien sûr, une corrélation alcalins - acide silicique apparaît généralement dans les matrices du chapitre 4, sous-chapitre 1. Mais l'accroissement des premiers n'y va pas du tout de pair avec l'augmentation du pH (diminution de $[H^+]$). On objectera évidemment que l'ensemble de ces résultats est avant tout "masqué" par l'abondance du contenu bicarbonaté-calcique, agissant comme tampon. Dans un cas pourtant, exprimé à la Fig. 55, la cohérence du contenu potassique, face au pH, est clairement apparue. Il s'agit de prélèvements de la série PETITP, effectués jusqu'à 250 m de profondeur, sur des eaux d'infiltration. La Fig. 55 définit, non seulement une corrélation pH, $p[K^+]$ appréciable, mais encore deux "pôles" de pH - $p[K^+]$, autour de 2,8 et 3,2.

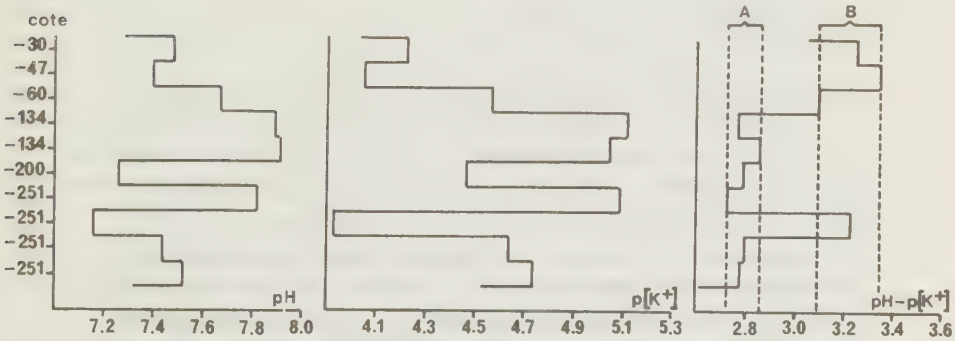


Figure 55. Cohérence du contenu potassique face au pH. Exemple PETITP. A et B : "pôles de regroupement pH - $p[K^+]$.

Ces deux groupes se distinguent par la nature des configurations de prélèvement : degré d'aération (vasque ou suintement) et support solide (présence ou non d'argiles de décalcification).

Au vu des structures à modifier (KUBLER, communication orale), on peut admettre que le passage des phyllites à la kaolinite se fait certainement par l'intermédiaire d'une mise en solution totale. Des expériences telles que celles entreprises par WOLLAST (1967, in BERNER, 1971) ont démontré que les feldspaths potassiques s'altéraient jusqu'à désilicification totale du minéral primaire, avec précipitation d'hydroxyde d'aluminium. Très rapidement, une large fraction du H_4SiO_4 ainsi libéré serait recombinée avec l'aluminium, pour donner une kaolinite amorphe, susceptible de cristalliser par la suite. Un tel mécanisme est sans doute facilement extensible à l'altération de l'illite et autres phyllites argileuses. Dans tous les cas, aucune quantité sensible d'aluminium ne reste en solution. Expérimentalement, la reconstitution de minéraux silicatés aussi compliqués que la montmorillonite ou l'illite, à partir de leurs constituants dissous, est parfaitement réalisable à basse température, pour autant que les conditions d'équilibre s'y prêtent. On consultera avec intérêt les travaux de HARDER (1969). Toutes les conditions sont requises, pour une synthèse totale et immédiate de la kaolinite, à partir des solutions karstiques, surtout si un germe de cette substance y existe préalablement.

2. COHERENCE DES IONS ALCALINS EN SOLUTION

2.1. Rapport et corrélation sodium - potassium

Si notre hypothèse de départ, quant à la provenance du sodium et du potassium en solution dans les eaux karstiques, est justifiée, l'altération simultanée de la montmorillonite-Na et du mica-K, ainsi que les échanges de bases Na - silicates + K^+ = K - silicates + Na^+ , devraient conduire à des relations bien précises entre ces alcalins. Le Tableau 52 résume ces relations.

Remarquons, tout d'abord, le champ restreint des concentrations moyennes (il en est d'ailleurs de même pour les valeurs individuelles) : de 0,50 à 1,50 mg/l pour Na^+, de 0,25 à 1,00 mg/l pour K^+, sauf pour des eaux à matrice organique (CACHOT), lesquelles

CODE	$\overline{Na^+}$ mg/l	2V%	$\overline{K^+}$ mg/l	2V%	$\frac{[\overline{Na^+}]}{[\overline{K^+}]}$	r	Remarques
BRAND 5 - 8m	0,67	84	0,34	220	3,35	0,59	ensemble des échantillons
BRAND 1 -10m	0,49	26	0,26	28	3,20		
BRAND 2 -35m	0,74	24	0,44	42	2,86		
BRAND 3 -45m	0,53	40	0,33	50	2,73		
CACH 02	0,31	46	0,02	336	26,4	0,55	ensemble des échantillons
CACH 08	0,95	32	1,50	212	1,08		
CACH 12	0,79	26	0,98	206	1,37		
CACH 04	0,73	24	1,64	134	0,76		
CACH 09	0,94	58	1,51	204	1,06		
VERIER	1,46	20	0,61	106	4,06	----	
STASUR	1,11	126	0,82	92	2,30	0,68	
STAPRO	1,06	104	0,74	89	2,43	0,05	
DYNSUR	0,94	51	0,73	82	2,19	0,48	
DYNPRO	1,00	60	0,66	48	2,57	0,58	
FOBROU	0,68	26	0,58	24	1,99	0,13	
FOBREV	1,00	48	0,90	71	1,89	-0,11	
FOCACH	1,13	99	0,78	90	2,46	0,25	
FOCLEF	1,34	98	0,69	96	3,31	0,94	
FOVERR	4,47	216	3,87	211	1,97	1,00	
AREUSE	1,26	59	0,84	50	2,55	0,57	
NOIRAI	1,20	42	1,02	41	2,00	0,82	
SERJER	1,40	47	0,65	34	3,66	0,75	
SEYON	0,65	6	0,25	40	4,42	0,42	
EMERG automne 68	1,55	73	1,05	105	2,51	0,73	59 prélèvements à travers le Jura; principalement sources
EMERG hiver 69	1,58	94	1,08	128	2,49	0,55	

Tableau 52. Rapports et corrélations Na/K pour divers groupages

constituent un cas d'espèce, à surplus de potassium par rapport au sodium (CACH 02 n'est pas significatif). De telles limites semblent, a priori, imposées par un facteur de solubilité maxima, à l'exception du cas FOVERR dont le confinement spécial (évaporites) n'est pas aussi limitatif. La relative constance du rapport molaire $[Na^+]/[K^+]$ - entre 2,00 et 4,00 , à quelques exceptions près, dont CACHOT toujours - laisse à penser que ce facteur est commun aux deux ions. En principe, la covariation entre les deux éléments paraît suffisante, compte tenu du champ restreint des concentrations, pour que l'hypothèse d'existence de ce facteur commun soit

confirmée. Cette covariation trouve-t-elle sa justification dans la nature des associations géochimiques de la roche mère? Localement, cela est possible. Si l'on se rapporte au Tableau 2, on constate que les rapports sodium - potassium de la phase soluble y sont fort divers, avec prédominance du potassium sur le sodium cette fois-ci. Mais ils tendent à recouvrir toute la plage des rapports inverses à ceux définis dans les eaux. Cela confirmerait les observations de TARDY (1966), qui tendent à démontrer que les bases pourraient être d'autant mieux éliminées que leurs teneurs dans les roches sont plus faibles et ceci dans des proportions inverses. Mais il faut aller au-delà de ces considérations. Comment pourrions-nous, en effet, expliquer la bonne corrélation entre ces éléments par-delà les déplacements géographiques (cas EMERG)? De même, le degré variable de lessivage (intimité et durée du contact roche - eau, quantité de solution lessivante, etc...) ne saurait limiter aussi strictement les concentrations vers le haut des valeurs. Reste, en définitive, le seul véritable facteur susceptible d'expliquer l'uniformité du contenu sodico-potassique : une limite de solubilité et des concentrations bien définies par un ensemble d'équilibres thermodynamiques. Dans l'hypothèse où la phase silicatée règle les ions alcalins en solution, les faits théoriques et pratiques devraient concorder.

S'agissant du faible rapport molaire $[Na^+]/[K^+]$ dans les eaux de la série CACHOT, il faut admettre que des facteurs d'ordre biologique ainsi que des processus d'échange sur la fraction organique viennent en supplément. Il faudrait alors se référer aux travaux de NAYLOR et OVERSTREET (1969), par exemple.

2.2. Concordance avec les données théoriques

Les distributions de fréquences pH - $p[Na^+]$, pH - $p[K^+]$ et $p[K^+]$ - $p[Na^+]$ ont été établies pour divers groupages (Fig. 56). De tels histogrammes sont donnés, en particulier, par ERIKSSON et KHUNAKASEM (1966), pour des échantillons d'eau de différentes régions de la Suède. Ces auteurs constatent que les eaux sont en concordance avec les données fournies par l'étude théorique des systèmes. Il s'agit ici d'échantillons prélevés dans des podzols. La méthode est simple : pour une valeur donnée de $p[H_4SiO_4]$ - droite verticale sur les diagrammes de la Fig. 54 - l'équilibre entre feldspaths (albite et orthoclase) et kaolinite est défini

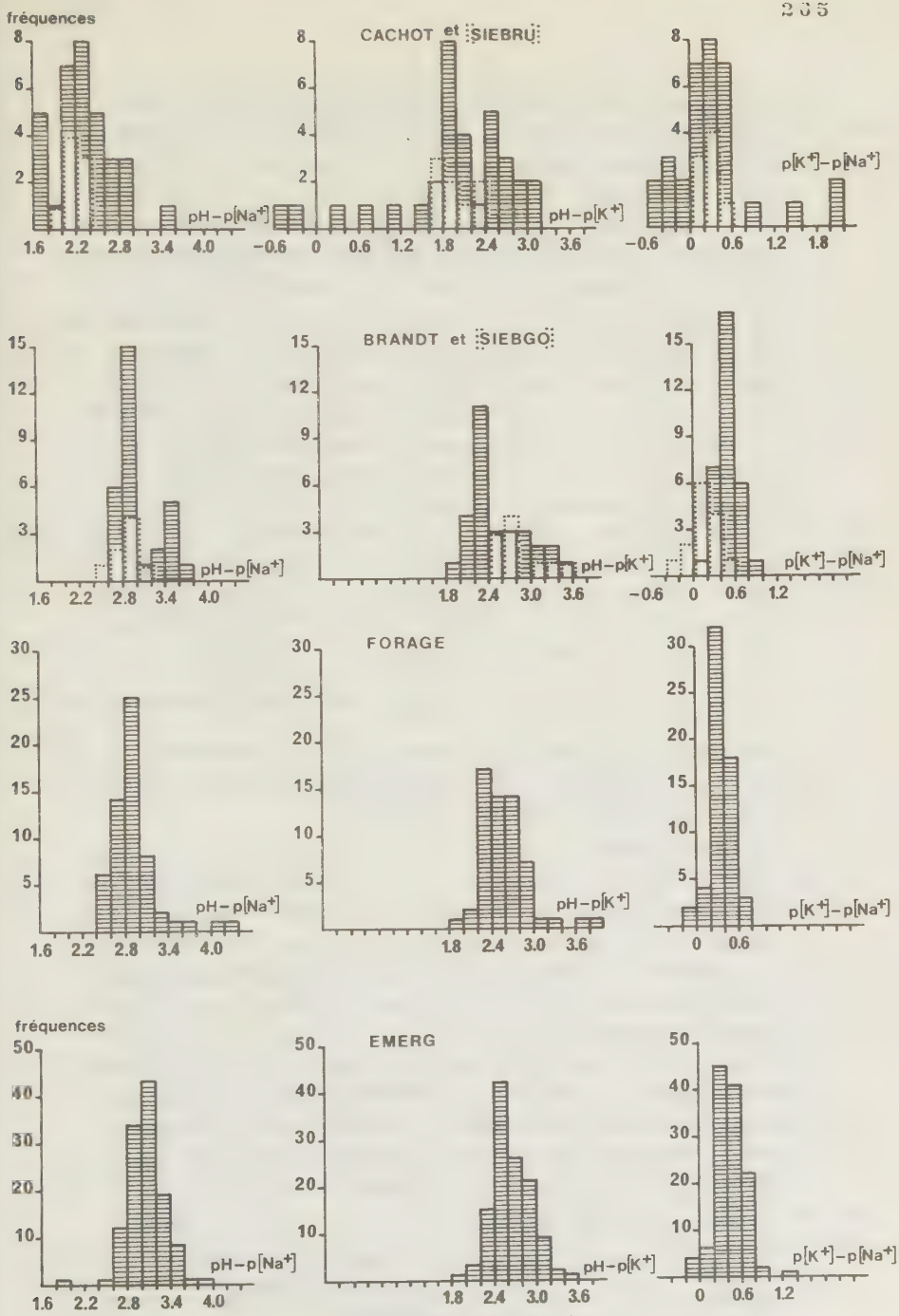


Figure 56. (légende page suivante)

par des pH - p[Na^+], resp. pH - p[K^+] bien précis. La limite droite des distributions de fréquences correspondantes concorde avec ces valeurs. Mieux encore : les valeurs p[K^+] - p[Na^+], à partir de la soustraction des limites droites (pH - p[Na^+]) - (pH - p[K^+]), sont, conformément à ce que prévoit KRAMER (1964, in ERIKSSON et KHUNAKASEM, loc. cit.) pour la réaction K-feldspath + Na^+ = Na-feldspath + K^+ , limitées à l'unité.

Cette méthode doit être adaptée aux conditions des eaux karstiques. On constate tout d'abord (Fig. 54) que p[H_4SiO_4] y correspond assez bien à la limite de solubilité du quartz, définie à 4,0 ou 3,8 , selon les auteurs. Dans l'exemple de ERIKSSON et al., l'important contenu en acide silicique imposait le choix de p[H_4SiO_4] = 2,6 , limite de solubilité de la silice amorphe. Pour une valeur de p[H_4SiO_4] correspondant à la solubilité du quartz, les eaux karstiques définissent des séquences, nous l'avons vu, dans le sens montmorillonite-Na ---> kaolinite, resp. mica-K ---> kaolinite. Etant largement situées sur la plage de la kaolinite, ces eaux n'ont pas de valeurs pH - p[Na^+] et pH - p[K^+] correspondant immédiatement à l'équilibre. En revanche, le rapport

$\log \frac{[Na^+]}{[K^+]}$ = p[K^+] - p[Na^+] y est parfaitement conforme aux données théoriques, comme l'indique le Tableau 53 : a) concordance des fréquences maxima avec les données théoriques moyennes; b) limites droites à l'unité ou proches d'elle.

Le point a) sous-entend la destruction simultanée des deux silicates de départ et l'apparition, en un ou deux temps (solubilisation totale ou non), de la kaolinite. Le point b) met en évidence un équilibre dans l'échange des bases, nettement à l'avantage de la libération du sodium (10 x plus que le potassium, puisque la valeur logarithmique des rapports vaut 1). Cet échange, bien que concernant cette fois-ci la réaction : montmorillonite-Na + K^+ = mica-K + Na^+ , est identique à celui prévu pour les feldspaths (KRAMER, 1964, in ERIKSSON et KHUNAKASEM, loc. cit.). Un tel échange, dès lors qu'il modifie les relations de coordination, est peut-être un pas décisif et nécessaire dans la désilicification proprement dite (STUMM et MORGAN, 1970, p : 393).

Légende de la Figure 56

Histogrammes de distributions de fréquences pH - p[Na^+], pH - p[K^+] et p[K^+] - p[Na^+], pour divers groupages d'eaux jurassiennes karstiques. En superposition, figurent les distributions des Sieben Hengste, par types d'eaux correspondants.

	CODE	valeurs mesurées (Fig.56)		valeur $p[H_4SiO_4]$ admise	valeurs calculées		
		fréquence maximum	limite		GARRELS, al ERIKSSONal	FETH, POLZER	moyenn
pH - $p[Na^+]$	CACHOT	2,2 à 2,4	3,0	4,0	7,9	6,0	6,95
	BRANDT	2,8 à 3,0	3,8	3,8	7,5	5,8	6,65
	SIEBRU	2,0 à 2,2	2,4				
	SIEBGO	2,8 à 3,0	3,2				
	FORAGE	2,8 à 3,0	3,8				
	EMERGE	3,0 à 3,2	4,0				
pH - $p[K^+]$	CACHOT	1,8 à 2,0	3,2	4,0	6,5	6,5	6,5
	BRANDT	2,2 à 2,4	3,6	3,8	6,5	6,5	6,5
	SIEBRU	1,6 à 1,8	2,4				
	SIEBGO	2,6 à 2,8	3,6				
	FORAGE	2,2 à 2,4	3,4				
	EMERGE	2,4 à 2,6	3,6				
$p[K^+]-p[Na^+]$ 1)	CACHOT	0,2 à 0,4	1,0	4,0	1,4	-0,5	0,45
	BRANDT	0,4 à 0,6	1,0	3,8	1,0	-0,7	0,15
	SIEBRU	0,2 à 0,4	0,6				
	SIEBGO	0,0 à 0,2	0,6				
	FORAGE	0,2 à 0,4	0,8				
	EMERGE	0,2 à 0,4	1,0				

Tableau 53. Concordance des données théoriques et mesurées concernant l'équilibre des silicates

1) déterminées comme suit : mesurées : distributions de fréquences

calculées: $p[K^+] - p[Na^+] = (pH - p[Na^+]) - (pH - p[K^+])$

3. LIMITE DE SOLUBILITE DE LA SILICE

Si l'on consulte les moyennes générales du chapitre 3, on constate que la silice, exprimée en termes de SiO_2 , reste limitée à des valeurs très faibles : de 2,0 à 5,0 mg/l pour l'ensemble des points observés, exception faite de CACHOT : 4,0 à 7,0 mg/l. De même, les écarts-type relatifs sont, localement et saisonnièrement, très peu importants. Ces concentrations sont comprises entre la teneur à partir de laquelle l'équilibre gibbsite - kaolinite est en faveur de ce dernier minéral (1,0 mg/l SiO_2 , selon GARRELS, al,1967, p:250) et la limite supérieure de solubilité du quartz (11 mg/l SiO_2 , à 25° C, selon VAN LIER et al.,

1960, in WHITE et al., 1963). Si l'on s'en réfère à l'altération de la montmorillonite-Na, réaction libérant simultanément du sodium et de l'acide silicique, les quantités de ces deux constituants sont stoechiométriquement compatibles. Mais il nous paraît que le second devrait contrôler le premier, et non l'inverse. En d'autres termes, rien n'empêche le déplacement vers la droite (Fig. 54) de notre fameuse séquence verticale montmorillonite ---> kaolinite, si ce n'est un facteur limitant la solubilité de la silice. Cette limite de solubilité ne semble pas tendre vers celle de la silice amorphe, contrairement à ce que pensent STUMM et MORGAN (1970, p : 395), pour lesquels la limite de solubilité de SiO_2 dans les eaux est justement constituée par celle de cette silice amorphe, en raison de la faible vitesse de cristallisation du quartz. Rappelons que cette solubilité est de 91 mg/l SiO_2 au moins, à 25° C, pour ALEXANDER (1957), de 108 mg/l, à 25° C toujours, pour GREENBERG et PRICE (1957), toutes références citées par WHITE et al.(loc. cit.), alors qu'elle est admise à 120 mg/l (forme monomère), à 25° C et par HARDER et FLEHMIG (1970).

C'est donc bien la solubilité du quartz qui constitue la limite de concentration des eaux karstiques. D'ailleurs, la formation du quartz, à basse température, est plus rapide qu'on ne le prétendrait de prime abord. Sa synthèse, en solution aqueuse et aux conditions normales, a été réalisée par HARDER et MENSCHEL (1967), par DACKENZIE et GEES (in SCIENCES et AVENIR, N° 296, octobre 1971) à partir de germes. Dans le premier cas, la concentration finale de SiO_2 dans la solution était de 2,8 mg/l, dans le second de 4,4 mg/l. Même dans le contexte d'altération, voire de néoformation des phyllites et autres argiles, le contenu final en SiO_2 dissous est dans cet ordre de grandeur. Les travaux de HARDER (1969), pour la synthèse, et ceux de PEDRO (1968), pour la désilicification, en font foi. Dès lors, si le contrôle de la désilicification doit être attribué à la limite de solubilité du quartz, en plus du pH et de la quantité de solution lessivante, il faut envisager une phase de solubilisation totale et intermédiaire.

Autre facteur limitatif de la silice en solution : le contenu bicarbonaté calcique magnésien des eaux karstiques. Expérimentalement tout d'abord, PEDRO (loc. cit.) démontre qu'un silicate argileux du type illite, dont la désilicification est nettement favorisée par la présence de CO_2 , voit cette action fortement contrariée par la présence d'un substrat calcaire

concurrentiel. Théoriquement ensuite, et en considérant la séquence montmorillonite-Ca ---► kaolinite, STUMM et MORGAN (1970, p : 406) démontrent que le contenu H_4SiO_4 de la solution est limité, par effet tampon de $[H^+]$ et $[Ca^{++}]$, à de faibles et constantes valeurs. Finalement, et bien que cela puisse être discutable, BERNER (1971, p : 175) tend à démontrer que H_4SiO_4 pourrait, à la rigueur, être éliminé des solutions infiltrantes en présence d'un fort contenu en bicarbonates et magnésium :

$$\underset{\text{kaolinite}}{3\ Al_2Si_2O_5(OH)_4} + 2\ Mg^{++} + 2\ Na^+ + 6\ HCO_3^- + 10\ H_4SiO_4\ (aq)$$

$$= \underset{\text{montmorillonite}}{4\ Na_{0,5}Al_{1,5}Mg_{0,5}Si_4O_{10}(OH)_2} + 6\ H_2CO_3 + 19\ H_2O\ .$$

Selon GARRELS (1967), la formation de cette montmorillonite (ou le point pour lequel la saturation serait atteinte) pourrait être envisagée dès 100 mg/l de HCO_3^- .

Pour terminer ce sujet, disons encore que les hautes valeurs de $[H_4SiO_4]$ et $[K^+]$ de la série CACHOT sont peut-être à mettre en parallèle. Mais la corrélation entre ces éléments y est mauvaise : 0,22 , contre 0,47 à la série BRANDT; alors qu'entre le sodium et cette même silice la corrélation est bonne, dans les deux cas : 0,70 pour CACHOT, 0,54 pour BRANDT. Il nous paraît donc préférable d'associer l'importance de K^+ à la matière organique, et celle de la silice à un fort contingent de quartz, visiblement cristallisé dans les tourbes. D'autre part, le déficit calcaire, tant dans le substrat, que dans les solutions compte tenu du pH acide, explique certainement ce surplus de SiO_2 en solution.

4. SYSTEMES CaO - RESP. MgO - SiO_2 - Al_2O_3 - H_2O

Dans les exemples traités ci-dessus, l'utilisation de diagrammes bidimensionnels conduit à des applications heureuses et significatives. Il nous paraît plus délicat d'englober les systèmes CaO - resp. MgO - SiO_2 - Al_2O_3 - H_2O dans de tels diagrammes. D'abord, on ne paraît pas connaître la répartition élémentaire exacte dans des minéraux comme la chlorite ou la montmorillonite-Ca. Ensuite, les alcalino-terreux sont plutôt et nettement régis par la phase bicarbonatée, tandis que le fer des chlorites obéit aux lois du potentiel redox et du pH. Pour ces raisons, des diagrammes tridimensionnels

seraient, pour le moins, nécessaires. Nous n'en n'avons pas trouvé de conformes à nos desseins, même dans l'impressionnante série publiée par SCHMITT (1962). Nous n'avons pas non plus connaissance de diagrammes, même bidimensionnels, comprenant la chlorite. Tout au plus, KRAMER (1964, in ERIKSSON et KHUNAKASEM, 1966) exprime-t-il les relations d'échange entre $[H^+]$ et $[Mg^{++}]$ sur une illite, alors que CHATTERJEE et MARSHALL (1950, in loc. cit.) s'attachent à cette même relation sur la kaolinite. Dans cet ultime cas, une modification en chlorite quelconque est même envisagée. S'agissant de la montmorillonite-Ca, un diagramme type 2 pH - $p[Ca^{++}] = f\ (p[H_4SiO_4])$ est donné par STUMM et MORGAN (1970). La valeur des paramètres dans l'eau karstique y prédit, avec un 2 pH - $p[Ca^{++}]$ voisinnant 11, que l'on se situe dans le domaine de stabilité de la kaolinite, une fois de plus. C'est vers cette même kaolinite qu'il faut voir évoluer la chlorite, avec (cas encore incertain) vermiculite intermédiaire très instable dans certains sols jurassiens, selon POCHON (thèse en préparation).

Chapitre 9

PERSISTANCE DU FER EN SOLUTION

1. SYSTEME $FeO - Fe_2O_3 - CO_2 - O_2 - H_2O$

1.1. Rappel théorique

L'oxygène dissous et la pression partielle d'anhydride carbonique contrôlent les teneurs en fer présentes dans les eaux. La persistance de cet élément en solution est donc fonction du potentiel redox (Eh) et du pH. On comprend immédiatement que la multivalence de Fe complique singulièrement l'étude globale du système par rapport aux autres relations d'équilibre étudiées jusqu'ici. Un tel système $Fe^{++} - Fe^{+++}$ - précipités ou minéraux du substratum a été décrit par HEM et CROPPER (1959), GARRELS et CHRIST (1967), en partant des nombreux travaux de POURBAIX (in GARRELS, al.).Dans une première approche, on peut se contenter de décrire un système dont les phases de solubilité seraient essentiellement contrôlées par les oxydes, hydratés ou non, ferreux et ferriques : précipités $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$; minéraux Fe_2O_3 (hématite), Fe_3O_4 (magnétite). En second lieu, le carbonate ferreux $FeCO_3$ doit être envisagé, soit lorsque la sidérite constitue un sédiment primaire abondant, soit lorsque le contenu bicarbonaté de la solution est important . Dans ce cas, les travaux de HEM (1960 a), SINGER et STUMM (1970) démontrent que le fer dissous - sous forme bivalente, aux Eh et pH propres aux solutions naturelles - est dépendant du Produit de Solubilité de la sidérite. Cependant - et nous le démontrerons par la suite - la fraction organique dissoute interfère aussi de façon importante, comme en témoignent les observations de HEM (1960 c). Nous avons même reconnu un ou deux cas où il faudrait envisager le problème en tenant compte de l'espèce S^{--}, situation également décrite par HEM (1960 b).

Si l'on s'en tient à l'ensemble des réactions les plus importantes dans le système $FeO - Fe_2O_3 - CO_2 - O_2 - H_2O$, on a, tiré de GARRELS et CHRIST (loc. cit.) :

1) $Fe_2O_3\ (s) + 6\ H^+\ (aq) = 2\ Fe^{+++}\ (aq) + 3\ H_2O\ (l)$
   hématite

2) $Fe_3O_4\ (s) + 8\ H^+\ (aq) = 3\ Fe^{+++}\ (aq) + 4\ H_2O\ (l) + e^-$
   magnétite

3) $2\ Fe^{++}\ (aq) + 3\ H_2O\ (l) = Fe_2O_3\ (s) + 6\ H^+\ (aq) + 2\ e^-$
hématite

4) $3\ Fe^{++}\ (aq) + 4\ H_2O\ (l) = Fe_3O_4\ (s) + 8\ H^+\ (aq) + 2\ e^-$
magnétite

5) $3\ FeCO_3\ (s) + 4\ H_2O\ (l) = Fe_3O_4\ (s) + 3\ HCO_3^-\ (aq) + 5\ H^+\ (aq) + 2e^-$
sidérite magnétite

6) $2\ FeCO_3\ (s) + 3\ H_2O\ (l) = Fe_2O_3\ (s) + 2\ HCO_3^-\ (aq) + 4\ H^+\ (aq) + 2e^-$
sidérite hématite

7) $FeCO_3\ (s) + H^+\ (aq) = Fe^{++}\ (aq) + HCO_3^-\ (aq)$
sidérite

8) $Fe^{++}\ (aq) = Fe^{+++}\ (aq) + e^-$

Dans le détail, d'autres réactions peuvent, formellement, être envisagées. Ce sont celles qui mettent en jeu des complexes tels que : $Fe(OH)^{++}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)^+$, $HFeO_2^o$, $HFeO_2^-$, $FeHCO_3^+$, $FeCO_3^o$. De même, en lieu et place des équilibres 5) et 6), mais dans des domaines de pH différents, la sidérite peut aussi être confrontée avec l'un et l'autre des oxydes, accompagnés, non plus du ion bicarbonate, mais de CO_3^{--} ou H_2CO_3.

Ces relations traitent de solutions en contact avec des minéraux primaires ou secondaires, tels qu'ils peuvent exister ou se former lentement en milieu naturel. Dans les faits, la néoformation de l'hématite ou de la magnétite ne peut être envisagée telle quelle. Il faut alors transférer ces mécanismes en observations expérimentales, faisant clairement apparaître les hydroxydes ferreux et ferriques. Ces précipités métastables à partir des solutions contenant du fer dissous devraient, dans le sens inverse également, contrôler les réactions d'équilibre. Toutes les équations énumérées ci-dessus peuvent être modifiées dans ce sens là. C'est en tout cas l'avis de SINGER et STUMM (1970), HEM et CROPPER (1959), qui envisagent, par exemple :

9) $Fe(OH)_2\ (s) = Fe^{++}\ (aq) + 2\ OH^-\ (aq)$

et ainsi de suite, pour chaque équilibre.

1.2. Diagrammes d'équilibre

Sachant que chaque réaction $a\ A + b\ B = c\ C + d\ D + n\ e^-$ est

caractérisée par un potentiel donné par l'équation :

$$Eh = E^o + \frac{0,0592}{n} \log \frac{(C)^c\ (D)^d}{(A)^a\ (B)^b}$$

avec : $E^o = \frac{\Delta F_r^o}{n\mathcal{F}}$ où ΔF_r^o représente la variation totale de l'énergie libre de la réaction (en kcal) et

$\mathcal{F}$ = 23,06 kcal/volt-équivalent gramme la constante de Faraday,

il est alors possible d'inclure chaque relation dans des diagrammes composites Eh - pH .

Un tel diagramme, tiré de GARRELS et al. (loc. cit., p : 181) est reproduit en Fig. 57, dans les limites de Eh et de pH propres aux eaux karstiques. Les frontières des différentes plages en ont été traçées avec les conditions suivantes :

- 25° C et 1 atm
- limites $Fe(OH)_3$ métastable - Fe^{++} (aq) et $FeCO_3$ - Fe^{++} (aq) pour $(Fe^{++}) = 10^{-6}$, soit $\sim$ 0,06 mg/l de fer dissous
- domaine de stabilité de HCO_3^- , avec $(HCO_3^-) = 10^{-2}$, ce qui correspond à TAC $\cong$ 500 mg/l

En superposition à ce diagramme d'ordre expérimental ($Fe(OH)_3$ phase de précipitation du fer dans le domaine Eh - pH considéré), les limites entre l'hématite et Fe^{++} ont également été traçées. Nous nous sommes référé à l'équation 3), définie par :

$Eh = 0,728 - 0,059 \log (Fe^{++}) - 0,177$ pH (GARRELS et al., loc. cit., p : 162). Deux limites ont ainsi été obtenues, la première pour une concentration en fer de 0,1 mg/l, la seconde pour une concentration de 1 mg/l, englobant "grosso modo" les concentrations naturelles. Pour le calcul, concentrations et activités ont été confondues.

Les valeurs individuelles des points d'eau observés dans le bassin supérieur de l'Areuse et dans le bassin de la Noiraigue, plus celles de quelques sources neuchâteloises, sans distinction de saison, ont été placées sur la Fig. 57. Les teneurs en fer et oxygène dissous y sont indiquées, arrondies à la première décimale pour l'un, aux nombres entiers pour l'autre.

L'essentiel de ces points est situé dans le domaine de stabilité

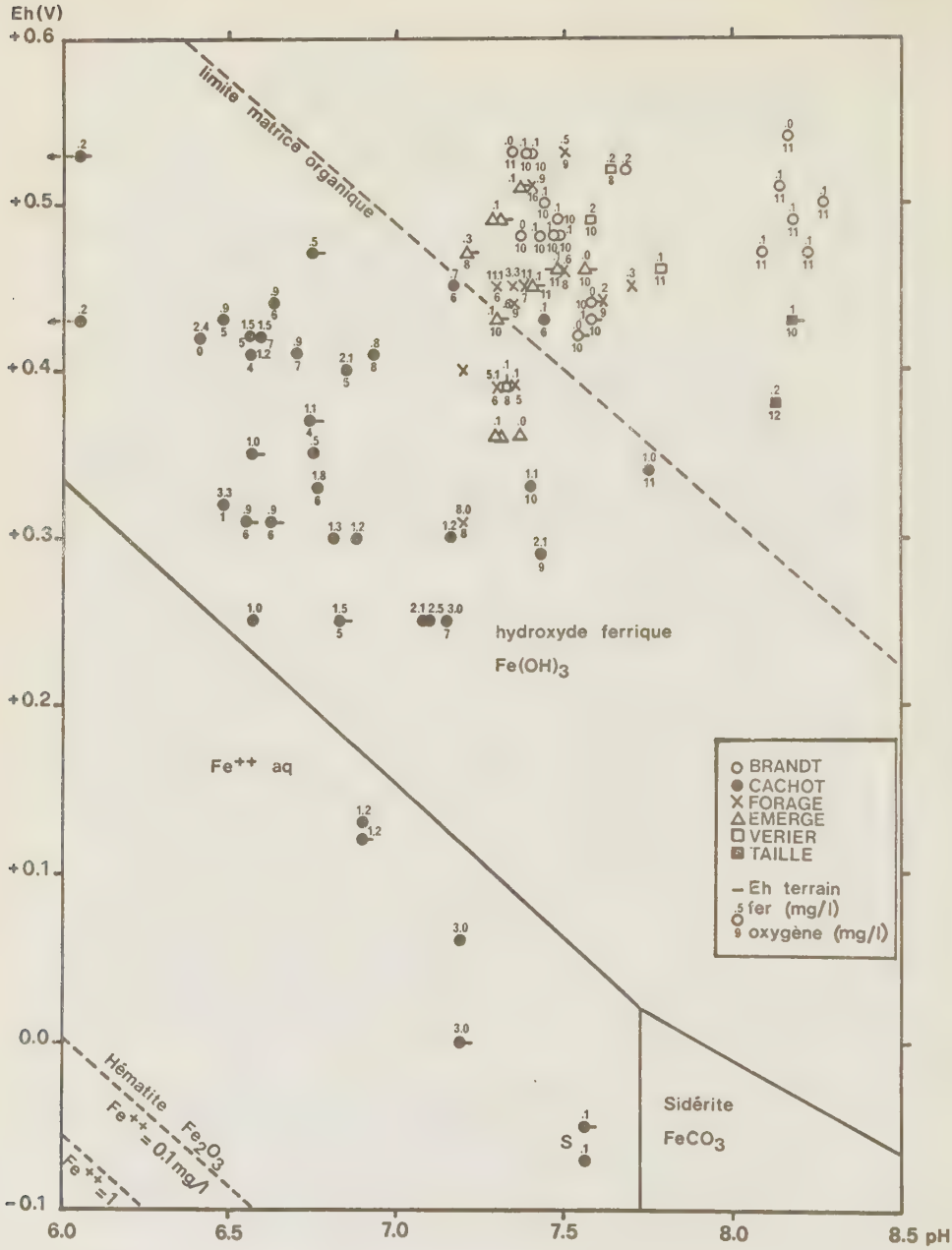


Figure 57. Diagramme de stabilité du fer, en fonction de Eh et pH.
Sauf indication, les Eh sont mesurés en laboratoire.
S : source sulfureuse

de l'hydroxyde ferrique métastable. Selon HEM et CROPPER (1959), repris également par BARNES et BACK (1964), c'est bien $Fe(OH)_3$, et non pas Fe_2O_3 (hématite), qui contrôle la solubilité du fer. Dans des conditions réductrices, SINGER et STUMM (1970) reconnaissent également l'hydroxyde - ici hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$ - comme phase solide stable.

Sur la figure que nous discutons, une droite parallèle aux limites fer dissous - fer précipité sépare les plages BRANDT et CACHOT, soit des eaux dont l'importance de la matrice organique constitue la différence essentielle.

1.3. Valeurs et limites des applications

Le diagramme exposé ci-dessus permet d'imaginer que le fer dissous non complexé est plutôt à l'état réduit dans les solutions naturelles, dans la mesure où les plages d'existence de Fe^{++} ne sont pas trop éloignées des conditions Eh - pH que l'on mesure au prélèvement. Il permet également de prévoir l'agressivité de ces eaux face à la sidérite. Cependant, et parce que l'on émarge considérablement sur le domaine d'existence du précipité ferrique, le contenu en fer dissous reste très limité : jusqu'à environ 0,10 mg/l pour les eaux d'infiltration non influencées par une matrice humique, jusqu'à environ 3,00 mg/l dans ce cas, dans des valeurs intermédiaires ou supérieures lorsque, en régime noyé, le contenu en oxygène dissous est maintenu en-dessous de sa limite de saturation ou pour d'autres raisons, que nous examinerons par la suite. A l'exutoire, les conditions et limites sont les mêmes que dans la zone non saturée du Malm.

Sous la forme d'un tableau aux valeurs calculées pour différents Eh et pH, mais en l'absence de bicarbonates, HEM (1960 a, p : 50) confirme la prédominance très nette de Fe^{++} libre sur Fe^{+++} libre, jusqu'aux conditions les plus oxydantes observées dans nos eaux (+0,50 V) et pour tout pH. Les complexes ferreux, du type $Fe(OH)^+$ ou $Fe(OH)_2^o$ sont supplantés par les espèces libres correspondantes, dans toutes les gammes Eh - pH aqueuses possibles. Cependant - et ce point est important - la quantité totale de fer dissous est avant tout sous forme de ions ferriques complexés, spécialement $Fe(OH)_3^o$ (aq) et $Fe(OH)_2^+$, dès que le pH est au moins égal à 6 aux conditions les plus oxydantes (+0,50). En direction de potentiels moins oxydants, les espèces ferreuses se mettent à dominer

les espèces ferriques, jusqu'à des pH assez largement basiques.

Lorsque la matrice bicarbonatée est superposée à ces calculs, les rapports entre complexes et ions libres, ferreux ou ferriques, ne sont modifiés que dans la mesure où le pH évolue. Mais des complexes du type $FeHCO_3^+$ et $FeCO_3^o$ (aq) sont à évoquer de prime abord. Cependant, SINGER et STUMM (1970) éliminent toute autre forme ferreuse que celle du ion libre dans ce cas là.

2. LIMITE DE SOLUBILITE IMPOSEE PAR LES BICARBONATES

2.1. Rôle du pH

Si l'on s'en réfère aux travaux de PERSOZ (1968 et 1970), la sidérite n'est guère présente dans les roches mères, crétacées et jurassiques du Jura. Le fer y est tantôt sous forme de goethite, tantôt de pyrite, plus rarement de limonite. Il est naturellement lié à quelques phyllosilicates. Pour ce qui est de l'inventaire pédologique, on consultera POCHON (thèse, en préparation); mais il apparaît d'ores et déjà que la sidérite n'y est pas non plus envisageable. En revanche, dès que l'on tend vers des conditions réductrices et à pH élevé, on voit (Fig. 57) que l'on déborde sur l'aire de stabilité de la sidérite dans la phase aqueuse. Si tout ou partie du fer libre dissous est alors sous la forme réduite, du moins en état de métastabilité, il faut considérer, avec SINGER et STUMM (loc. cit.), que $FeCO_3$ en constitue la limite se solubilité. Dans ce cas là, le pH est directement impliqué face au carbonate et l'équation 7) sous-entend une corrélation directe $[H^+] - [Fe^{++}]$, soit une augmentation du fer dissous lorsque le pH diminue. Mais le rôle du pH ne s'arrête pas à cette seule considération : dans tous les équilibres proposés en tête du présent chapitre, le potentiel hydrogène intervient, parallèlement au Eh souvent, pour régir les interfaces solide - liquide. Ce pH est essentiellement dépendant du contenu bicarbonaté calcique. Il y a donc, quelle que soit la manière d'envisager le problème, influence directe ou indirecte de la fraction carbonatée du substratum, par voie de conséquence des ions bicarbonates dissous dans les solutions, sur les teneurs en fer dans ces mêmes solutions.

2.2. Interactions des précipitations entre calcite et sidérite

Considérons les deux relations concourantes :

$$CaCO_3 + H^+ = HCO_3^- + Ca^{++}$$

et : $$FeCO_3 + H^+ = HCO_3^- + Fe^{++}$$

Elles sont définies avec des constantes d'équilibre adoptées par HEM (1960 a), telles que :

$$pH_{calculé\ CaCO_3} = - \log \frac{(Ca^{++})(HCO_3^-)}{0,97.10^2}$$

et : $$pH_{calculé\ FeCO_3} = - \log \frac{(Fe^{++})(HCO_3^-)}{4,6.10^{-1}}$$

toutes valeurs à 25° C.

Les indices de saturation vis à vis de la calcite et de la sidérite peuvent être déterminés comme suit :

$$Isat/calcite = pH_{mesuré} - pH_{calculé\ CaCO_3}$$

$$Isat/sidérite = pH_{mesuré} - pH_{calculé\ FeCO_3}$$

Ces indices sont conformes aux définitions de LANGELIER (1936, in HEM, loc. cit.).

Par exemple :

Echantillon	date	T° C	pH	Fe mg/l	(Ca^{++}) x 10^5	(HCO_3^-) x 10^5	$[Fe^{++}]$ x 10^5	μ x 10^5	$f_{Fe^{++}}$	(Fe^{++}) x 10^5
CACH 04	5.6.70	6,90	6,63	0,91	60,0	128,2	1,63	202,5	0,82	1,34
BRAND 2	24.6.70	6,10	7,44	0,05	119,2	291,4	0,09	472,5	0,76	0,07

Echantillon	$\frac{(Ca^{++})(HCO_3^-)}{0,97.10^2}$	$\frac{(Fe^{++})(HCO_3^-)}{4,6.10^{-1}}$	$pH_{calc.CaCO_3}$	$pH_{calc.FeCO_3}$	Isat/ calcite	Isat/ sidérite
CACH 04	$7,93.10^{-9}$	$3,73.10^{-8}$	8,10	7,43	-1,47	-0,80
BRAND 2	$3,58.10^{-8}$	$4,43.10^{-9}$	7,45	8,35	-0,01	-0,91

Les coefficients d'activité ont été déterminés d'après HEM (loc. cit. L'ensemble du fer dissous est pris sous forme de Fe^{++}.

Les couples Isat/calcite - Isat/sidérite ainsi calculés, pour un certain nombre d'analyses, aboutissent au diagramme bidimensionnel de la Fig. 58. Coefficients de corrélation et droites de régression y sont explicités. Remarquons d'emblée que la distribution de nos points tend à la même allure que celle obtenue par HEM (loc. cit.), lequel discute largement les quatre situations possibles dans chaque cadran du diagramme. La droite calculée n'est pas loin d'intercepter le point de coordonnées (0,0), définissant une situation

Figure 58. Diagramme de saturation à 2 composantes : calcite et sidérite.

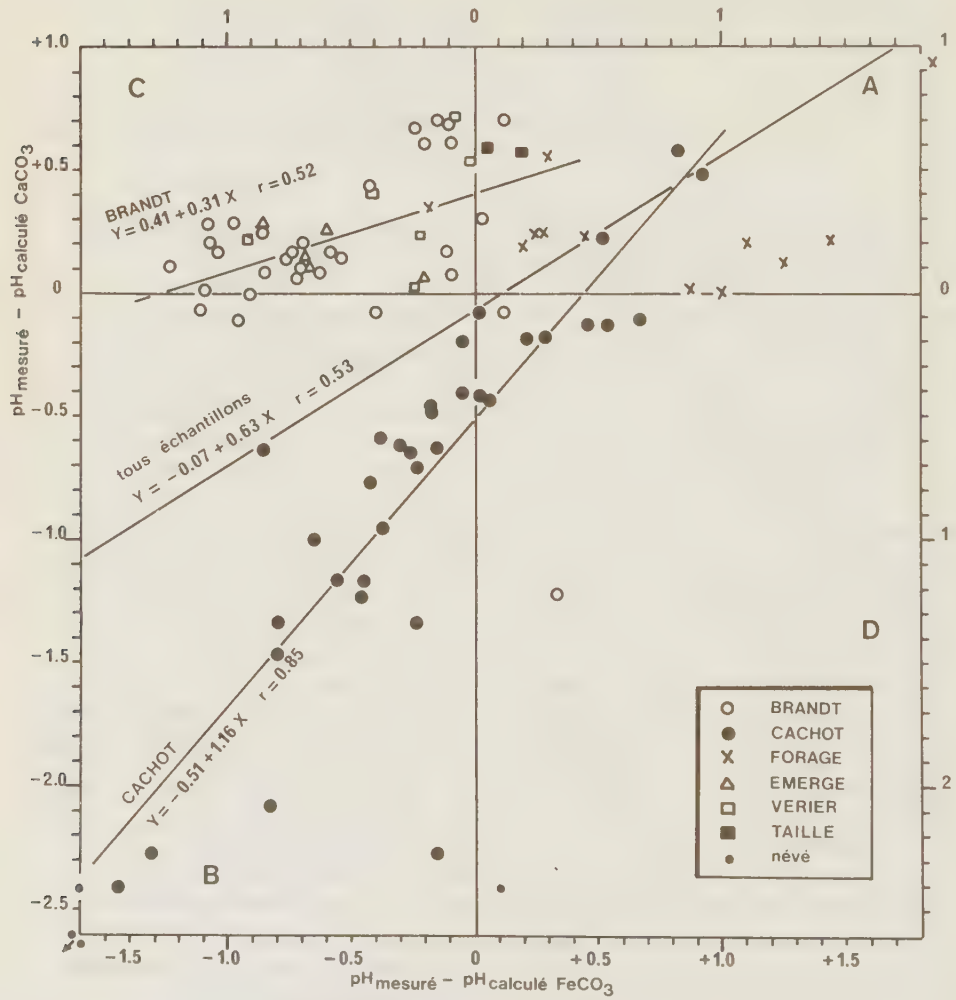
Signification des cadrans :

A : sursaturé vis à vis de $CaCO_3$ et $FeCO_3$

B : sous-saturé vis à vis de $CaCO_3$ et $FeCO_3$

C : sursaturé vis à vis de $CaCO_3$, sous-saturé vis à vis de $FeCO_3$

D : sous-saturé vis à vis de $CaCO_3$, sursaturé vis à vis de $FeCO_3$



d'équilibre vis à vis de chaque carbonate. Pour la série CACHOT, de même que pour l'ensemble des autres points qui lui est décalé, l'évolution des indices est la même : de la sous-saturation, en bas à gauche, à la sursaturation, en haut à droite. Nous pouvons d'ailleurs remarquer - fait qui n'apparaît pas sur la figure - que, lors d'une même série de prélèvements (dates identiques), les échantillons BRANDT sont souvent mieux alignés sur une droite oblique à pente positive.

Bien qu'aboutissant à des résultats cohérents, les valeurs des constantes d'équilibre admises par HEM (loc. cit.) peuvent être discutées, dans la mesure où la droite ne recoupe pas immédiatement l'origine des axes. C'est ce que font SINGER et STUMM (loc. cit.). A partir de solutions expérimentales, ces auteurs définissent, à 25° C, un Produit de Solubilité de la sidérite $(Fe^{++})(CO_3^{--}) = PS_{sidérite}$ égal à $5{,}7.10^{-11}$. Hors, ce Produit de Solubilité est relié à la constante de l'équation $FeCO_3 + H^+ = Fe^{++} + HCO_3^-$ de la manière suivante :

$$\frac{(Fe^{++})(HCO_3^-)}{(H^+)} = \frac{(Fe^{++})(CO_3^{--})}{\frac{(CO_3^{--})(H^+)}{(HCO_3^-)}} = \frac{PS_{sidérite}}{k2}$$

où k2 représente la seconde constante de dissociation de l'acide carbonique.

Dans la mesure où l'on adopte pour k2 la même valeur que celle admise par HEM, soit $4{,}84.10^{-11}$ (LATIMER, 1952, in HEM, loc. cit.) mais que l'on retient $PS_{sidérite} = 5{,}7.10^{-11}$, la constante de $\frac{(Fe^{++})(HCO_3^-)}{(H^+)}$ vaut $11{,}8.10^{-1}$, valeur pour le moins double de celle de l'auteur précité ($4{,}6.10^{-1}$).

Avec une constante d'équilibre très proche de celle que nous venons de définir (k2 est pris égal à $4{,}68.10^{-11}$), SINGER et STUMM (loc. cit.) vérifient que la droite Isat/calcite = f (Isat/sidérite) des échantillons naturels de HEM passe par l'origine.

Nous venons de démontrer que l'incrustation calcaire, sous forme de calcite, peut entraîner une coprécipitation de la sidérite, pour autant que le fer demeure à l'état réduit. Les teneurs en

fer dissous subissent donc une première restriction, due à l'action des bicarbonates. Dans les faits, l'oxydation du fer II en fer III, puis précipitation de ce dernier, sous forme d'hydroxyde, est encore plus limitative. C'est ce que nous allons examiner dans le sous-chapitre suivant.

3. LIMITE DE SOLUBILITE IMPOSEE PAR L'OXYGENE DISSOUS

3.1. Oxygène dissous et potentiel d'oxydo-réduction

Les teneurs en oxygène dissous dans les eaux karstiques sont très variables suivant le degré de confinement et la charge organique. Il faut se référer à la Fig. 57 et aux Tableaux du chapitre 3, sous-chapitre 3, pour constater les faits suivants :

BRANDT : très faibles écarts; valeurs maxima, comprises entre 10,0 et 11,0 mg/l. Ces chiffres correspondent, approximativement, à 100 % de saturation par rapport aux températures correspondantes (HOLDEN, 1970, p : 496).

CACHOT : très grands écarts; valeurs échelonnées entre quelque 5,0 mg/l (exceptionnelement, absence d'oxygène dissous) et, cas extrêmes, proches de la saturation, soit 11,0 à 12 mg/l. Ces écarts dépendent essentiellement de l'activité biologique, laquelle peut induire ou consommer de l'oxygène, suivant les cas.

FORAGE : écarts relativement importants, en fonction du confinement et de faits que nous relaterons plus loin (mélanges, en particulier); valeurs assez inférieures ou égales à celles de la zone d'infiltration sur calcaire. Des teneurs exceptionnellement élevées et en nette sursaturation peuvent cependant être décelées. Dans l'ensemble, la moyenne est plutôt supérieure à ce qu'obtiennent, en nappe profonde ou exutoires, JACOBSON et LANGMUIR (1970), MORNOD, BERTRAND et BARRAUD (1970) : 7,7 mg/l dans les deux cas, soit de 70 à 80 % de saturation.

Exutoires (en particulier AREUSE, NOIRAI, SERJER) : semblable à BRANDT

Cet oxygène influe directement et en primeur sur le Eh. La Fig. 59 a) en fait foi. Pour une même série, à dates de prélèvement identiques, la corrélation est même excellente (exemple du CACHOT).

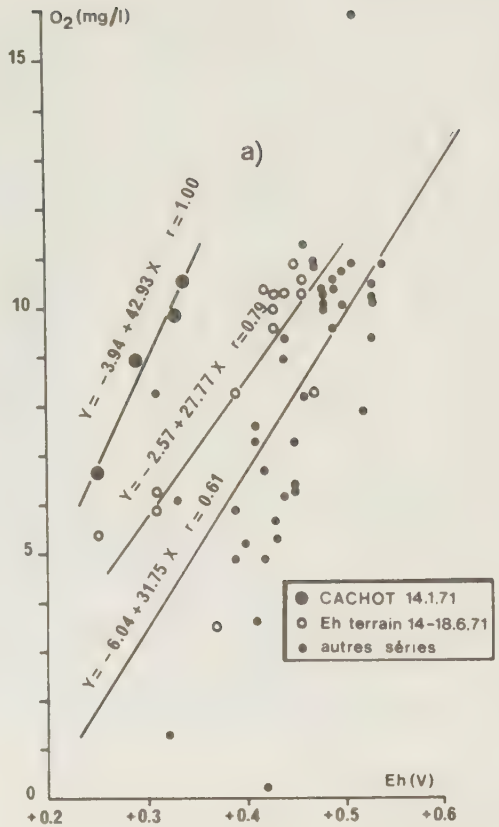
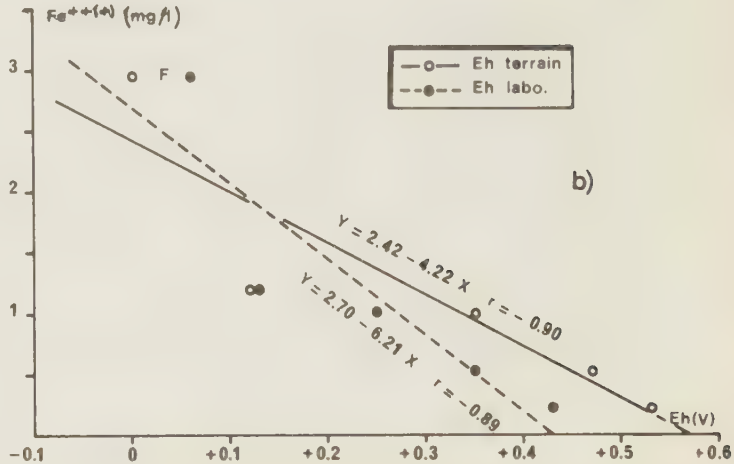


Figure 59. a) Corrélations O_2 dissous - Eh. Une grande partie des points représente des eaux superficielles ou d'infiltration. La série des 14 et 18.6.71 regroupe en outre quelques sources, alors que, sous la dénomination "autres séries", figurent également des échantillons [illegible] dont le Eh a été pris sur le terrain.

b) Corrélations fer dissous - Eh, pour des prélèvements de la zone d'infiltration quaternaire (matrice organique), du 4.6.71. F = source ferrugineuse



Si l'on trouve une corrélation inverse entre Eh et fer dissous, l'influence de l'oxygène dissous sur la persistance de cet élément en solution sera démontrée. Or , une telle corrélation $[Fe^{++(+)}]$*, Eh a été reconnue. Elle est représentée, pour des prélèvements d'une même campagne, en 59 b). Si l'on regroupe l'ensemble des valeurs dont nous disposons, le fer tend toujours à augmenter lorsque le potentiel redox décroît, mais la représentation est moins nette.

3.1.1. Notion de rH

Si l'on retient, comme mécanisme possible de la disparition du fer II en solution, la représentation suivante :

$$Fe^{++} = Fe^{+++} + 1\ e^-$$

$$O_2 + 4\ e^- + 4\ H^+ = 2\ H_2O$$

$$Fe^{++} + O_2 + 4\ H^+ + 3\ e^- = Fe^{+++} + 2\ H_2O$$

soit, en ajoutant 3 OH^-, à gauche et à droite :

$$Fe^{++} + O_2 + H^+ + H_2O + 3\ e^- = Fe(OH)_3$$

il faut alors admettre que la précipitation du fer III est non seulement fonction du Eh, mais encore du pH. Ce fait est bien connu. On introduit donc la notion d'indice rH qui regroupe ces deux potentiels. La notice METROHM E 300 B (réf : E 300 B/a, 65.02 ko/sf) en donne les caractéristiques :

$rH = \frac{Eh(mV)}{0,099\ T} + 2\ pH$. On transformera les Eh, qui dans ce travail sont donnés en volts, en millivolts. $T = t^\circ C + 273^\circ C$ sera la température de prélèvement.

La teneur en fer de nos échantillons est bien corrélable avec cet indice. La dépendance paraît même plus nette qu'avec le Eh seul. Lorsque le rH croît - de 15 à 35 environ - la teneur en fer décroît. Ici encore, un regroupement à même date de prélèvement resserre les points autour de la droite. La représentation la meilleure se fait sur un graphe log Fe (mg/l) = f (rH) : Fig. 60.

Signalons enfin, conséquence logique des observations précédentes, que les concentrations en fer tendent effectivement à augmenter lorsque les eaux s'appauvrissent en oxygène dissous.

---

* cette notation exprime l'indécision sur les proportions exactes de Fe^{++} et Fe^{+++}

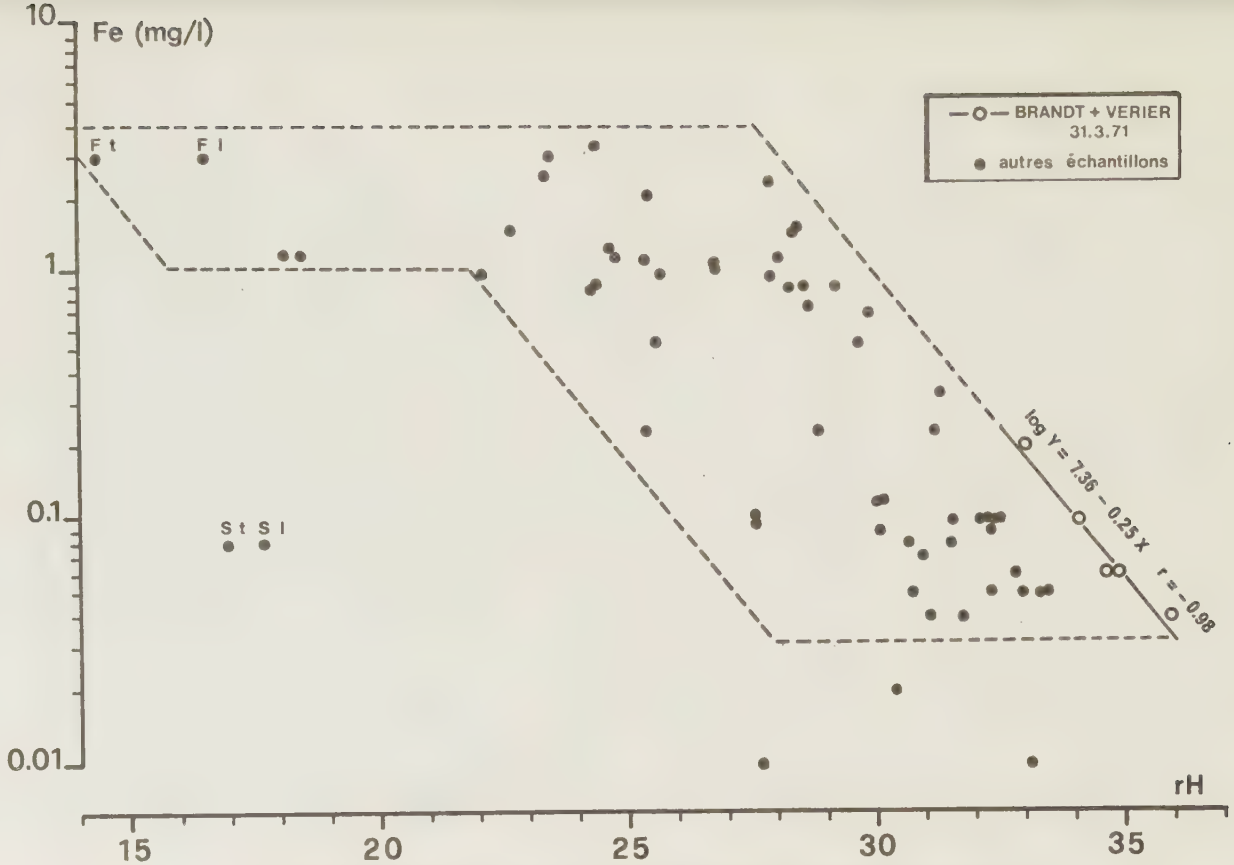


Figure 60. Relation fer - rH pour un ensemble de divers échantillons

S : source sulfureuse, F : source ferrugineuse,
t : Eh terrain, l : Eh laboratoire

Une relation log Fe (mg/l) = f (O_2 dissous) paraît donner la meilleure image de ce phénomène.

3.2. Précipitation des hydroxydes de fer

Pour peu que la charge humique d'une eau karstique soit faible, le fer en solution est en état d'instabilité permanente. Sa disparition paraît intervenir dans deux cas :

a) dès que, pour des raisons diverses, le pH ou le potentiel d'oxydo-réduction subissent une fluctuation dans un sens défavorable : accroissement de l'un ou de l'autre, ou des deux ensemble,

b) dès que la solution est privée de son support solide naturel, source ou non d'approvisionnement en fer (HEM, 1960 a, p : 47 et 54). Ce cas est sans doute lié au précédent.

Le phénomène a été observé dans trois circonstances au moins :

- disparition rapide du fer dissous dans les échantillons prélevés. La précipitation intervient dans les 24 à 48 h. Ce fait est bien connu (voir HANDA, 1970, par exemple) et c'est pour cela que 2 % volume d'HCl concentré doivent être adjoints aux solutions dès le prélèvement ou, si une filtration sur 0,45 µ est nécessaire, dès cette opération effectuée. Le problème sera repris plus loin.

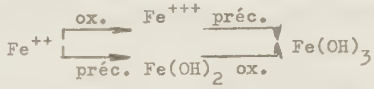
- abondance des précipités du fer - identifiés "visuellement" comme étant des hydroxydes ferriques ou apparentés - dans grand nombre d'échantillons d'eau de pompage et de leurs boues suspendues

- accumulation de fer libre (terme pris dans un sens pédologique) dans certains horizons des sols, selon POCHON (thèse, en préparation).

Seule une étude minéralogique - difficile en l'occurence, vu les constantes modifications de ces solides, en phases souvent amorphes - permettrait d'identifier la nature exacte des précipités. Mais, au gré de la littérature, on retrouve toujours des composés du type $Fe(OH)_3$. Par exemple, BARNES et BACK (1964) voient dans ces précipités frais des minéraux aux propriétés intermédiaires entre l'hydroxyde ferrique et l'hématite. STUMM et MORGAN (1970, p : 527) insistent sur le fait que les oxydes

ferriques hydratés rassemblent toutes sortes de minéraux de la forme FeOOH : amorphes ou peu cristallisés, goethite (α- FeOOH) aussi. Pour cette raison d'ailleurs, le Produit de Solubilité de l'hydroxyde ferrique est peu "fiable" : de 3.10^{-36} pour EVANS et PRIOR (1949) à 6.10^{-40} pour COOPER (1937), toutes références citées par HEM (1960 a). En outre, et ce fait a déjà été effleuré, le complexe soluble $Fe(OH)_3^{o}$ (aq) devrait servir d'intermédiaire lors du passage liquide ---> solide et vice-versa. Même les données analytiques sont rendues peu sûres : quelle peut être, en effet, la part de $Fe(OH)_3$ colloïdal et suspendu dans la somme du fer déterminé, même après filtration sur 0,45 ou 0,2 μ ? Nous ne répondrons pas à toutes ces questions.

Dans l'hypothèse d'une prédominance de l'hydroxyde ferrique lors du passage à la précipitation, nous ne sommes pas non plus à même de prédire laquelle des deux voies ci-dessous est empruntée :



La première nous paraît cependant la plus plausible, conformément aux données physico-chimiques.

A la précipitation des hydroxydes ferriques, à partir de fer dissous, suivent naturellement des phénomènes cristallogénétiques pouvant amener, après déshydratation partielle ou totale, la formation de goethite ou d'hématite. Mais on ne saurait passer sous silence d'autres processus, de nature très différente, et faisant aussi intervenir la phase "hydroxyde". Nous voulons parler du comportement des gels ferriques et silico-ferriques amorphes dans les sols lessivés, bien étudié par PEDRO et MELFI (1970) : les premiers sont tout d'abord désionisés, déshydratés et conduisent à l'apparition d'hématite αFe_2O_3 ; les seconds sont désilicifiés, puis le phénomène se déroule de manière analogue. Ces essais sont menés "in vitro". Dans les sols sur calcaire jurassique du Mont-Tendre, POCHON (thèse,en préparation) observe un fait inhabituel et troublant : une nette prédominance de la lépidocrocite (γ- FeOOH) sur la goethite. D'un point de vue thermodynamique, aucune explication immédiate ne peut en être donnée.

4. ROLE DES SUBSTANCES HUMIQUES

4.1. Fer et facteurs biologiques

La charge en fer des eaux en contact prolongé avec les formations quaternaires dépend étroitement de la végétation, tant dans sa phase de croissance que dans celle de son dépérissement. Une large influence de facteurs microbiologiques sur le maintien en solution et le transfert de ce fer est également à considérer. Une suite d'études très complètes a été publiée à ce sujet : OBORN (1960), OBORN et HEM (1961 et 1962). Ces thèmes ne sont guère de notre ressort. En revanche, il paraît important d'estimer le rôle des substances humiques - terme quasi ultime de la dégradation biologique - face à la persistance du fer en solution.

4.2. Stabilité comparée du fer dissous en présence et absence de substances humiques

4.2.1. Méthodologie et résultats

La méthode d'investigation est simple : un certain nombre d'échantillons naturels à teneurs en fer et substances humiques variables sont prélevés à cet effet, en évitant tout contact avec l'air. Dès réception au laboratoire, pH et Eh sont mesurés sur une fraction non filtrée. La quantité nécessaire à la détermination UV des substances humiques est également mise de côté. Sur le surplus, 3 ou 4 fractions à destinations diverses sont séparées :

fraction I : filtrée sur 0,45 µ; 20 ml immédiatement acidifiés avec 0,4 ml HCl conc. (2 % volume par rapport à la solution aqueuse). Cette solution est stockée en vue de l'analyse du fer initial.

fraction II : 25 ml non filtrés, stockés dans ballon jaugé de même capacité, avec bouchon. Cette fraction est conservée 3 jours, puis filtrée sur 0,45 µ et acidifiée. Elle indiquera la persistance du fer naturel en solution, après le délai imparti.

fraction III: 2,5 ml de solution aqueuse et synthétique de Fe II ($FeSO_4.7\ H_2O$), à concentration de 100 mg/l Fe, est complétée, jusqu'à 25 ml, par une fraction, ni filtrée, ni acidifiée, de l'échantillon naturel.

Conservation dans les mêmes conditions que la fraction II : ballon jaugé de 25 ml, bouché. La concentration résultante en fer est de peu supérieure à 10 mg/l. Au bout de 3 jours, cette solution est traitée comme la fraction II. Elle indiquera la persistance d'une quantité relativement importante et quasi uniforme de fer en solution.

fraction IV : 2,5 ml de solution synthétique à 20 mg/l Fe, amenée à 25 ml au moyen de l'échantillon naturel. Cette opération n'est effectuée que sur les prélèvements initialement pauvres en fer, de telle sorte que la concentration résultante est de l'ordre de 2 mg/l, teneur voisine des eaux humiques les plus chargées. Après 3 jours, traitement analogue aux deux fractions ci-dessus. Les résultats permettront de vérifier, à teneurs initiales en fer uniformément proches de celles de la série CACHOT, la non persistance de cet élément dans les solutions dépourvues d'une fraction humique.

Ces essais conduisent aux résultats du Tableau 54.

Un second essai a permis de connaître l'évolution de la précipitation en fonction du temps, pour un échantillon chargé en substances humiques : Tableau 55. Plusieurs parts de 20 ml ont été conservées dans des fioles en verre, jaugées à 25 ml et fermées. L'ultime fraction l'a été, à raison de 100 ml, dans un flacon en plastique, à large col fermé, de 500 ml de contenance. Après le délai choisi, on mesure Eh et pH, puis on filtre et acidifie, avant d'analyser le fer :

jours	Eh(mV)	pH	Fe (mg/l)	
			filtré	non filtré
0	+ 0,25	7,10	2,11	2,50
3	+ 0,50	7,54	1,72	----
6	+ 0,51	7,94	1,37	----
9	+ 0,51	7,72	0,53	----

Tableau 55. Evolution du fer en solution par rapport au temps. Echantillon : CACH 04 , du 30.3.71

Echantillons du 4.6.71	CODE	pH	Eh (V) 1) terrain	Eh (V) 1) labo.	Humiques relatifs 2)	fraction I t = 0 aspect	fraction I t = 0 Fe mg/l	fraction II t = 3 jours aspect	fraction II t = 3 jours Fe mg/l	fraction III 10 mg/l additionné t = 3 jours aspect qq. min. après addition	fraction III aspect 3 jours	fraction III Fe mg/l	fraction IV 2 mg/l additionné t = 3 jours aspect qq.min. après add.	fraction IV aspect 3 jours	fraction IV Fe mg/l
Ponts-de-Martel source sulfureuse 4)	------	7,56	-0,05	-0,07	1	incolore odeur H_2S	0,08	néant 3)	0,04	précipité noir FeS	précipité noir	0,42	-----	-----	----
Ponts-de-Martel source ferrugineuse 4)	------	7,19	+0,03	+0,06	2	incolore	2,95	précipité	0,01	coloration brune	précipité	0,01	-----	-----	----
Cachot: rigole base tourbière	CACHO3	6,90	+0,12	+0,14	33	coloration brune prononcée	1,20	néant	0,68	coloration brune accentuée	néant	6,65	-----	-----	----
Cachot: rigole sommet tourbière	CACHO2	6,57	+0,35	+0,25	43	coloration brune moyenne	1,01	néant	0,66	coloration brune accentuée	néant	5,87	-----	-----	----
Cachot: étang sommet tourbière	------	5,20	+0,53	+0,43	47,5	coloration brune moyenne	0,23	néant	0,22	coloration brune accentuée	néant	9,39	-----	-----	----
Cachot: étang base tourbière	CACHO1	6,75	+0,47	+0,35	48	coloration brune prononcée	0,53	néant	0,39	coloration brune accentuée	néant	8,73	-----	-----	----
Areuse source	AREUSE	7,30	+0,49	+0,36	2	incolore	0,10	néant	0,02	coloration brune	précipité	0,08	néant	néant	0,00
Noiraigue source	NOIRAI	7,30	+0,49	+0,36	4,5	incolore	0,10	néant	0,01	coloration brune	précipité	0,01	néant	néant	0,00
Serrière source	SERJER	7,37	+0,51	+0,36	0	incolore	0,00	néant	0,00	coloration brune	précipité	0,03	néant	néant	0,00

Tableau 54. Stabilité du fer en solution

Notes

1) La chute du Eh lors du transfert est à assimiler aux observations de BARNES et BACK (1964), selon lesquelles ce paramètre est perturbé dès que les eaux sont isolées de leur environnement naturel.
2) Selon le chapitre 7, sous-chapitre 4.
3) "néant" signifie, dans tous les cas : précipité insignifiant ou peu visible, éventuellement fraction colloïdale suspendue dans la solution. Après filtration, le filtre présente cependant un dépôt ou une coloration d'intensité variable.
4) Deux sources très proches l'une de l'autre, mais de provenances très différentes : la première sort, très certainement, d'un substratum molassique riche en sulfates, avant de subir une réduction dans la zone des marais; la seconde est immédiatement issue de ces derniers. Remarquons - fait plausible - le faible contenu Fe de la 1ère

4.2.2. Interprétation et considérants théoriques

Les substances organiques maintiennent résolument le fer en solution, jusqu'à des concentrations dépassant largement les teneurs naturelles propres aux eaux karstiques. A priori, on serait tenté d'attribuer cela aux paramètres Eh et pH, dont il faut bien reconnaître que les valeurs sont, en tout cas au départ, relativement favorables à la persistance du fer. Les valeurs de ces paramètres physico-chimiques étant largement influencées par la matrice organique, il faudrait donc considérer l'action de cette dernière comme étant indirecte. Mais les faits expérimentaux prouvent que l'on peut aller au-delà de telles considérations. HEM (1960 c) a, en particulier, réalisé des essais un peu analogues aux nôtres, mais à partir de solutions essentiellement synthétiques, à base de fer II et d'acide(s) tannique(s), dont il faut rappeler qu'il(s) constitue(nt) une fraction importante de nombreux végétaux. Pour autant que la concentration des seconds soit suffisante (ce qui peut localement être le cas dans des films aqueux en contact avec des particules du stock minéral), l'action dissolvante, puis stabilisante de telles solutions face au fer devrait être de deux ordres :

- réduction marquée du fer III en fer II
- complexes ou chélates très stables suivant le pH : respectivement pH > 4 , sur les fonctions COOH, et pH > 9 , sur les fonctions OH (loc. cit., p : 79).

La notion de complexe ferreux, du type TFe^{+} (loc. cit., p : 89) peut être retenue.[1] De tels complexes, stables, existent aussi pour des molécules acides beaucoup plus simples que les constituants des tannins. Pour les acides oxalique et tartrique, ils sont de la forme R_2Fe^{--}, c'est à dire : $Fe(C_2O_4)_2^{--}$ et $Fe(C_4O_6H_4)_2^{--}$, selon SCHAFER et ABEGG (1905), resp. TOROPOVA (1945), toutes références citées par HEM (loc. cit.). Pour être plus complet sur ces faits, il faut cependant dire qu'un excès de matière organique, toujours selon l'auteur précité, peut devenir préjudiciable au maintien du fer en solution, lequel se retrouve alors sous forme de précipités ferriques organiques.

1) Cet avis n'est pas partagé par STUMM (communication orale), lequel réfute catégoriquement l'existence de complexes organique du fer II dans les eaux naturelles. Il propose plutôt le schéma:
Fe(II) + 1/4 O_2 + org. = Fe(III)-org. complexes
Fe(III)-org. complexes = Fe(II) + org. oxydés
Fe(II) + 1/4 O_2 + org. = Fe(III)-org. complexes, etc...

Parallèlement à la formation de complexes ferreux, la phase organique suscite probablement divers colloïdes englobant Fe II et Fe III. L'état de dispersion de ces derniers est difficile à définir, de même que l'influence qu'auraient, à leur égard, les constituants de la phase silicatée solide (réminiscence de quelques aspects des techniques d'assainissement : floculation d'une solution ferrique en présence de kaolin). La durée d'existence des complexes ferreux est liée à la résistance du radical organique face à l'oxydation. Il faut dire que les essais en récipients fermés ne sont certes pas l'image exacte de ce qui se passe en milieu naturel, sauf dans le cas de confinements particuliers. Lors de la dynamique d'écoulement, et par apports divers d'oxygène dissous, on assiste, plus ou moins rapidement, à l'isolement des ions ferreux, à leur oxydation, puis à leur précipitation ferrique.

5. PRECIPITATIONS DU FER AU NIVEAU DE LA NAPPE

5.1. Observation du phénomène

Lors de la plupart des opérations de pompage dans la nappe du bassin supérieur de l'Areuse, une forte proportions de précipités ferriques se mêle à des argiles pour troubler l'eau extraite. L'un et l'autre disparaissent après plusieurs jours de pompage en continu. Dans de nombreuses régions karstiques le phénomène est observé. Dans certains cas, la mise en exploitation d'ouvrages d'alimentation peut même être compromise. D'après SIMEONI (1971), qui s'est attaché à ce problème pour le forage de La Brévine (FOBREV), la pâte argileuse, issue d'un remplissage des fissures de l'aquifère, peut diminuer la perméabilité de manière très sensible.

Si nous nous limitons au problème des précipités ferriques, la question est d'en connaître leur origine, ainsi que le mécanisme physico-chimique de leur précipitation. Seule une très faible part de ces précipités devrait se former lors du pompage lui-même, avec le mécanisme suivant :

$$Fe^{++}\ (aq) + 2\ HCO_3^-\ (aq) + \tfrac{1}{4}\ O_2\ (g) + \tfrac{1}{2}\ H_2O\ (l) = Fe(OH)_3\ (s) + 2\ CO_2\ (g)$$

Les conditions d'une telle réaction sont évidentes : apport d'oxygène dissous et détente de CO_2 , lors du pompage. Ces

conditions ne paraissent pas garanties. Même si elles l'étaient, la précipitation ne serait pas aussi immédiatement observable. D'ailleurs, les troubles ferriques se retrouvent aussi à partir de prélèvements statiques, effectués tant à la surface qu'en profondeur de la nappe (cas FOVERR spécialement). Nous en déduisons que les précipités ferriques sont déjà sous cette forme dans l'aquifère lui-même. Considérant le bilan du fer dissous, des zones d'infiltration jusqu'à l'exutoire, il nous paraît cohérent de croire que l'important stock des précipités ferriques présent dans l'aquifère ne provient pas tant de la roche encaissante que d'une importation, sous forme dissoute, à partir des sols. Cela nous amène à donner de ces transferts des explications d'ordre hydrogéologique et physico-chimique.

5.2. Cause

Les hypothèses physico-chimiques de départ sont les suivantes :

1. le fer dissous est essentiellement sous la forme ferreuse
2. dans les limites imposées par le pH et le Eh, ces ions ferreux sont contrôlés par la fraction organique si elle existe, par le Produit de Solubilité de $FeCO_3$ dans le cas contraire
3. après oxydation, due à un apport d'oxygène dissous, la précipitation intervient sous forme de $Fe(OH)_3$.

A partir des analyses globales opérées à divers niveaux du bassin supérieur de l'Areuse, et en tenant compte des conditions hydrogéologiques déduites du chapitre 5, sous-chapitre 2.3 (exemple du magnésium), l'histoire du fer peut être résumée de la façon suivante :

Une importante quantité de fer II dissous et lié aux matières organiques est importée vers la partie centrale de l'aquifère. Le support liquide est généralement pauvre en oxygène dissous, de telle sorte que le transfert en profondeur se fait dans de bonnes conditions physico-chimiques. Sur le pourtour du bassin, une grande partie du fer reste accumulée dans les horizons inférieurs du sol, de telle sorte que le contenu ferreux des eaux infiltrées est, en concentrations, très faible. En revanche, une bonne part de l'oxygène dissous présent dans la nappe provient

de cette zone là.

Sous l'action conjuguée de bactéries et de l'oxygène dissous, la matière organique est oxydée et dégradée, tant lors de l'infiltration que dans la zone noyée. Le fer II est libéré et, très momentanément, maintenu en solution par les bicarbonates dont la concentration augmente localement. A ce stade, l'indice de saturation face à la sidérite devrait être en-dessous ou à peine en-dessus de la saturation.

Une partie des infiltrations périphériques, riches en oxygène, se mélange aux solutions décrites ci-dessus. Le fer II est oxydé en fer III. Les conditions physico-chimiques sont telles que ce fer précipite assez rapidement en hydroxyde ferrique. Au gré de la déshydratation, la cristallogenèse conduit principalement à la formation de goethite, dont SIMEONI (1971) décèle de larges extraits dans les "cuttings" de La Brévine (jusqu'à 8 % de l'échantillon total). Ces composés ferriques insolubles colmatent les fissures, concurremment aux argiles de décalcification autochtones ou allogènes.

Le surplus des infiltrations périphériques, qui constituent une très large fraction du débit à l'émergence, n'est guère modifié quant à ses caractères chimiques, de telle sorte que les concentrations en fer et oxygène dissous à la source de l'Areuse sont sensiblement les mêmes que dans les eaux qui, immédiatement sous les sols, s'infiltrent dans les calcaires du Malm. Le cas échéant, un éventuel appauvrissement de l'oxygène global est compensé par des apports gazeux ou dissous au voisinage de l'exutoire.

Nous avons tenté de résumer ces faits sous forme de réactions chimiques :

a) série CACHOT, jusqu'à l'intérieur de la nappe karstique :

$$RCOOFe^+ = RCOO^- + Fe^{++}$$
$$RCOO^- = CO_2 + R + e^-$$
$$\tfrac{1}{4}\,O_2 + e^- + H^+ = \tfrac{1}{2}\,H_2O$$
$$CO_2 + H_2O = H^+ + HCO_3^-$$
$$Fe^{++} + HCO_3^- = Fe(HCO_3)^+$$
$$\overline{RCOOFe^+ + \tfrac{1}{2}\,H_2O + \tfrac{1}{4}\,O_2 = Fe(HCO_3)^+ + R}$$

ou

$$(RCOO)_2Fe = 2\,RCOO^- + Fe^{++}$$
$$2\,RCOO^- = 2\,CO_2 + 2\,R + 2\,e^-$$
$$\tfrac{1}{2}\,O_2 + 2\,e^- + 2\,H^+ = H_2O$$
$$2\,CO_2 + 2\,H_2O = 2\,H^+ + 2\,HCO_3^-$$
$$Fe^{++} + 2\,HCO_3^- = Fe(HCO_3)_2$$
$$\overline{(RCOO)_2Fe + H_2O + \tfrac{1}{2}\,O_2 = Fe(HCO_3)_2 + 2\,R}$$

Les solutions résultantes sont riches en fer et pauvres en oxygène.

b) série BRANDT, jusqu'à l'exutoire :

$FeCO_3 + H^+ = Fe(HCO_3)^+$ ou $FeCO_3 + H_2CO_3 = Fe(HCO_3)_2$

Ces relations n'impliquent pas l'existence de la sidérite en tant que minéral primaire; elles indiquent simplement que la relation fer II - bicarbonates conduit à des espèces dissoutes. Les solutions résultantes sont pauvres en fer et riches en oxygène.

c) mélange BRANDT, CACHOT, dans un domaine restreint de la nappe :

$$\begin{aligned}
&Fe(HCO_3)^+ = Fe^{++} + HCO_3^- \\
&Fe^{++} = Fe^{+++} + e^- \\
&\tfrac{1}{4}\, O_2 + e^- + H^+ = \tfrac{1}{2}\, H_2O \\
&Fe^{+++} + 3\, OH^- = Fe(OH)_3 \\
&3\, H_2O = 3\, OH^- + 3\, H^+ \\
\hline
&Fe(HCO_3)^+ + \tfrac{1}{4}\, O_2 + 2\tfrac{1}{2}\, H_2O \\
&\quad = Fe(OH)_3 + HCO_3^- + 2\, H^+
\end{aligned}$$

ou

$$\begin{aligned}
&Fe(HCO_3)_2 = Fe^{++} + 2\, HCO_3^- \\
&Fe^{++} = Fe^{+++} + e^- \\
&\tfrac{1}{4}\, O_2 + e^- + H^+ = \tfrac{1}{2}\, H_2O \\
&Fe^{+++} + 3\, OH^- = Fe(OH)_3 \\
&3\, H_2O = 3\, OH^- + 3\, H^+ \\
\hline
&Fe(HCO_3)_2 + \tfrac{1}{4}\, O_2 + 2\tfrac{1}{2}\, H_2O \\
&\quad = Fe(OH)_3 + 2\, HCO_3^- + 2\, H^+
\end{aligned}$$

Parallèlement, la dégradation des matières organiques se poursuit, avec consommation d'oxygène.

Les solutions résultantes sont assez vite appauvries en fer, mais demeurent moyennement chargées en oxygène.

d) exutoire (AREUSE) :

$Fe(HCO_3)^+ = FeCO_3 + H^+$ ou $Fe(HCO_3)_2 = FeCO_3 + CO_2 + H_2O$

Cet ultime mécanisme exprime la détente. Les solutions finales sont pauvres en fer et riches en oxygène.

L'ensemble des faits constatés se résume en une transgression des stocks de fer, vers le bas. Cette transgression se fait sur une distance variable : à travers le profil pédologique sur le pourtour du bassin, jusque dans l'aquifère noyé au centre de ce bassin. Exprimée en terme de bilan, la quantité de fer dissous déchargée à l'exutoire provient exclusivement des apports atmosphériques (chapitre 4, sous-chapitre 2).

Chapitre 10

CONCLUSIONS

1. CONCLUSIONS GENERALES

Le Jura calcaire - exemple de karst couvert, en climat tempéré - est caractérisé par une ablation quasi superficielle, à l'exception de quelques accidents souterrains (gouffres et grottes) qui poursuivent une évolution verticale, stoppée probablement dans la zone noyée.
Le comportement hydrogéochimique de ces phénomènes karstiques de grande envergure peut alors être comparé utilement à celui que l'on observe dans des karsts d'altitude (Préalpes et Alpes calcaires) à couverture réduite, pour lesquels le rôle de l'eau de condensation n'est pas négligeable. Les rythmes saisonniers influencent très directement l'altération par l'intermédiaire du CO_2 biologique.
En superposition, la matière globale exportée est en rapport direct avec la quantité d'eau écoulée à travers les bassins.

Le bilan, effectué sur un bassin témoin, montre que les caractéristiques chimiques à l'exutoire permettent, dans bien des cas, de reconstituer l'évolution générale de l'amont, jusques et surtout au niveau des horizons pédologiques. En revanche, des observations menées dans un réseau piézométrique insuffisamment dense et, par la force des choses, mal réparti, peuvent être trompeuses. Ces piézomètres permettent cependant de relater des phénomènes locaux très intéressants, en particulier un lessivage très intense dans la tranche de battement de la nappe lorsque les conditions géologiques sont favorables, ainsi que la mise en évidence de la notion de "relais" : précipitation - dissolution et ainsi de suite, accompagnés de substitutions minérales. De telles substitutions expliquent très clairement pourquoi il n'est pas toujours possible de suivre un élément donné, de l'aire d'infiltration jusqu'à la source. C'est ainsi que certains ions se retrouvent dans des concentrations identiques au sein des précipitations atmosphériques et à l'exutoire, ce qui ne signifie nullement qu'ils ne soient, ici et là, extraits de la roche mère ou des sols qui en sont issus.

Quelles que soient leurs teneurs, tant dans la roche mère que dans les solutions infiltrantes, les éléments stables peuvent être encadrés par des relations issues de données thermodynamiques. Dans cette optique, le contenu hydrogéochimique paraît très cohérent :

- La prédominance du sodium sur le potassium s'explique par rapport à l'altération de la phase silicatée, évoluant vers le domaine de stabilité de la kaolinite.
- Le contenu en silice est limité par la solubilité du quartz.
- Les eaux sont, en moyenne, proches de l'équilibre face à la calcite, sous-saturées vis à vis de l'aragonite et de la dolomite.
- Le fer est rapidement précipité sous forme de composés ferriques, dès que les conditions physico-chimiques sont insuffisantes à le maintenir à l'état réduit.

Ces exemples sont pris parmi d'autres.

D'après nos tests contrôlés et mesures, la matrice organique présente dans les eaux influence directement la dissolution et le transfert des carbonates, mais aussi du fer. En profondeur, la dégradation des humates tend à renouveler le stock carbonique agressif.

L'analyse des débits chimiques à l'exutoire nous fait constater que le contenu bicarbonaté calcique suit une évolution annuelle en forme de parabole dont le maximum est retardé de quelque 2 à 3 mois par rapport au maximum de production du CO_2 biologique. Le débit module des variations attribuées au lessivage. Ces résultats permettent de rectifier certaines données hydrogéologiques concernant le temps de séjour moyen des eaux dans la nappe. La majorité des autres constituants, soit qu'ils ne soient pas liés à la phase carbonatée, soit que leur extraction majeure se fasse dans la zone noyée, par lessivage lors des fluctuations piézométriques, ont essentiellement une corrélation inverse avec le débit : Na^+, K^+, Mg^{++}, Sr^{++}, SiO_2, (SO_4^{--}), Cl^-. Le ion nitrate, élément instable et très soluble, d'origine plutôt extérieure ou fortuite, tend à une corrélation directe avec ce même débit.

Les exportations ont été calculées pour chaque élément, en même temps qu'était estimée leur origine dans le cycle complet atmosphère - exutoire. Cette origine peut être résumée ainsi pour le bassin supérieur de l'Areuse, par ordre décroissant et jusqu'à 50 % de leur total au moins:

Fe^{++}, SO_4^{--}, NO_3^-	: eau atmosphérique et apports externes
Ca^{++} et SiO_2, HCO_3^-, NO_3^-, Mg^{++}	: sols et calcaires immédiatement sous-jacents
Sr^{++} et K^+, Na^+, Mg^{++}, Cl^-	: zone de battement de la nappe, en l'occurence contact Crétacé - Jurassique dans le synclinal de La Brévine.

Ces faits sont relatés en termes de "bilan" et sous-entendent naturellement la notion de "relais" exprimée peu avant. C'est ainsi que les eaux de la nappe reflètent, localement, des gîtes évaporitiques à fort contenu sulfaté. Sur la base de l'ensemble des données, l'érosion superficielle est, pour les hautes vallées neuchâteloises, de l'ordre de 0,07 à 0,09 mm/an, suivant la pluviosité.

Enfin, les configurations solides, liquides et atmosphériques jouent un rôle très important, surtout au niveau de leurs interfaces. Nous avons tenté de mettre en relief certains aspects, certes connus, des échanges de gaz carbonique, au moyen d'une méthode analytique simple mais non appliquée, jusqu'ici, à l'étude du karst. D'une manière générale, l'extension de données thermodynamiques à d'autres éléments que ceux de la matrice bicarbonatée calcique dominante est aussi assez inhabituelle dans le domaine de la karstologie.

2. DEBOUCHE DES RECHERCHES

Outre le fait que ces travaux permettent de constituer un précieux catalogue de données hydrogéochimiques - visage qui sera rapidement celui du passé peut-être - ils constituent également l'un des supports de toutes les disciplines qui s'attachent à mettre en valeur notre sol, tant en surface qu'en profondeur, à l'aménager de façon rationnelle, à utiliser ses ressources de manière cohérente et prospective surtout.

Dans le domaine de la prospection hydrogéologique tout d'abord, l'étude du chimisme des eaux en rapport avec leur substratum permet de vérifier une suite d'hypothèses basées sur des observations de terrain souvent difficiles : vitesse et orientation des écoulements, zones de karstification intense et zones de colmatation, sphère d'influence des piézomètres, rétention dans les sols, temps de séjour au sein de l'aquifère et, en définitive, calcul du bilan.

Dès lors que ces eaux doivent servir à l'alimentation, qualité chimique de base et évolution de celle-ci en cours d'exploitation, zones particulièrement exposées à des contaminations externes, auto-épuration, maintien des équilibres thermodynamiques en réservoir ou lors du transfert (incrustation, turbidité, etc...) sont toutes choses utiles à définir.

Pour résoudre certains problèmes ayant trait à la pédologie, directement impliquée dans la mise en valeur des sols, la connaissance de la géochimie de surface, vue par l'entremise des solutions d'altération, paraît fondamentale. On voudrait que, chez nous aussi, cette connais-

sance soit utilisée à mieux travailler, amender et cultiver la terre, qu'elle serve de base à un aménagement du territoire qui ne soit plus essentiellement fondé sur l'habitude et le fait accompli, au pire l'improvisation.

C'est aussi dans le domaine de l'aménagement global que de telles études sont utiles, parce que plus ou moins directement impliquées lorsqu'il s'agit de construire routes, digues ou barrages, de fixer certains critères de mécanique des sols, de stabilité, de projeter des injections ou des fondations. Ces exemples nous sont suggérés par le rapport final de l'Opération concertée sur la géochimie des altérations, conçue par la DGRST (MILLOT, 1971).

A une époque où le mot "environnement" est sur toutes les lèvres, n'est-il pas paradoxal de constater que de réels inventaires hydrogéochimiques des eaux souterraines ne sont que trop rares, même lorsqu'il ne s'agit que des éléments majeurs ou de quelques mineurs. A fortiori, de tels inventaires, regroupant les éléments-trace (Hg, Cd, Pb, Ni, Cr, etc...), n'existent pratiquement pas. Comment, dès lors, pouvoir certifier, à coup sûr, qu'à cause d'une activité humaine quelconque, les teneurs en plomb ou en mercure d'un lac augmentent au-delà des stocks naturels disponibles? Comment connaître, dans ce cas là, le comportement d'un élément dissous face au substratum, si les mécanismes propres à d'autres éléments plus abondants ne sont pas totalement élucidés?

Mais, en définitive, de telles recherches montrent que la nature est suffisamment complexe pour brouiller les plus belles théories de la chimie classique, établies en laboratoire. Et c'est par la rencontre de diverses disciplines que les données de base, propres à chacune d'elles, peuvent être considérablement améliorées.

3. PERSPECTIVES D'AVENIR

Nous n'avons certes pas la prétention d'avoir épuisé le sujet de l'altération karstique en pays jurassien, ni dans le fond ni dans la forme. Il y manque encore de nombreux volets, et non des moindres. C'est ainsi que le rôle direct de l'activité microbienne dans l'altération des calcaires n'a pas été étudié. Les travaux d'un CAUMARTIN (1971 a et b, pour ne citer que les plus récentes publications de cet auteur) démontrent la grande importance des microorganismes, tant en conditions d'aérobiose que d'anaérobiose, dans les mécanismes physico-chimiques

qui relient les constituants du fer, le gypse, la calcite et les édifices silicatés. En résumé, le pouvoir corrodant des sédiments argileux, imprégnés de matières organiques, peut être attribué à un transfert de calcium de la roche au sédiment. Ce transfert est contrôlé par une bactérie réductrice des sulfates : Sporovibrio desulfuricans. Selon KAUFMANN (1960, in CARO, 1965, p : 73), une autre bactérie, nitrifiante, peut également accélérer la dissolution karstique, alors qu'un type encore différent - Parabacterium spelei - est à même d'expliquer la constitution d'une forme dégradée du concrétionnement calcaire : le Mondmilch (CAUMARTIN et RENAULT, 1958, in BERNASCONI, 1961) . L'interprétation biochimique de la corrosion n'est pas limitée à des actions pariétales en grotte; elle peut être étendue à de nombreux cas de microporosité de la roche encaissante, dont un très bel exemple se voit au plafond de la grotte de la Cocalière (Gard, FR).

De même, la cinétique des mécanismes d'altération classiques pourrait être approfondie "in situ", sur la base des théories propres au transfert de masse et dont ROQUES (1969) a jeté les bases karstologiques. Dans cette optique, il paraîtrait opportun de contrôler, sur place et en continu, des épisodes particuliers, tels que crue ou décrue, de l'activité hydraulique. Un tel projet est à l'étude (MISEREZ, rapport non publié de la Commission Scientifique de la Société Suisse de Spéléologie). De cette manière, les différentes phases de la décharge chimique, définies par STELCL, VLCEK et PISE (1969), pourraient être précisées. C'est au niveau des sols, que la confrontation des études phase solide - phase liquide a le plus de chances d'aboutir à des résultats vraiment nouveaux, par des prélèvements d'eau réguliers (et délicats) dans un environnement géochimique bien défini. L'interprétation des valeurs obtenues devrait alors être faite dans une optique physico-chimique tenant compte des données pédologiques objectives, d'où collaboration étroite du pédologue et du physico-chimiste.

Même collaboration, avec des hydrogéologues cette fois, pour tenter de superposer modèles chimico-physiques et modèles analogiques de l'écoulement souterrain, en tenant compte de l'hétérogénéité et de l'anisotropie du champ des perméabilités dans l'aquifère, définis selon les critères de KIRALY (1970), par exemple. Si les coefficients de diffusion chimique ne sont pas négligeables face aux paramètres qui définissent la vitesse de cet écoulement, des faits nouveaux pourront aussi être constatés. Une telle opération nécessite, en parallèle,

le montage d'un appareillage conçu pour réaliser des altérations "in vitro", non pas pour redéfinir ou ajuster des constantes thermodynamiques, mais dans un esprit de simplification tenant compte au mieux des données de terrain. La phase solide d'un tel "modèle" devrait, dans tous les cas, être constituée par des échantillons rocheux ou terreux issus de la nature, tels les essais de EK et ROQUES (1972).

Parallèlement, l'étude de certains éléments particuliers devrait être approfondie, dans la région considérée : comportement du strontium face à la phase carbonatée, notamment co-précipitation avec le calcium, sur la base des travaux théoriques de KINSMANN et HOLLAND (1969); dégradation des ions qui dépendent assez directement de l'activité biologique et peuvent, en particulier, être influencés par l'activité humaine : nitrates et phosphates; détermination de la nature exacte des matrices organiques, etc...

Enfin, et pour renforcer cette étude purement régionale, extension détaillée de nos investigations à des bassins voisins de la Vallée de La Brévine : bassin de la Noiraigue, ou, plus lointains : région des Sieben Hengste. Cela serait d'autant plus utile et possible, qu'à climat relativement semblable, les conditions géologiques y sont plutôt différentes, et que l'infrastructure d'observation est en place.

BIBLIOGRAPHIE

ANDRIEUX, C. (1969) : Etude du climat de la grotte de Sainte-Catherine en Ariège selon le cycle 1967. - Ann. de Spéléo. 24 (1) : 19-74.

ANDRIEUX, C. (1970, 71) : Contribution à l'étude du climat des cavités naturelles des massifs karstiques. - Ann. de Spéléo.
I. Instrumentation en climatologie souterraine. - 25 (2) : 441-490
II. Aérodynamique souterraine. - 25 (2) : 491 - 529
III. Evapo-condensation souterraine. - 25 (3) : 531-539
IV. Influence de la morphologie des galeries, de la forme et de l'orientation des ouvertures sur le climat souterrain. - 26 (1) : 5-30
V. Les bilans climatiques. - 26 (2) : 367-386.

AUBERT, D. (1967) : Estimation de la dissolution superficielle dans le Jura. - Bull. Soc. vaud. Sci. nat. 69 (8) : 365 - 376.

AUBERT, D. (1969) : Phénomènes et formes du Karst jurassien. - Eclogae geol. Helv. 62 (2) : 325-399.

AUCANT, Y., PETREQUIN, P. (1972) : Le gouffre des Granges-Mathieu à Chenecey (Doubs) - Un cas de gélifraction souterraine. - Cavernes 16 (2) : 58-64.

AUDETAT, M. (1958) : Répartition géographique, nature et importance des cavités de la Suisse française. - Actes 2e Congr. intern. spél., Bari 1958, tome I, section 1 : 249-256.

AUDETAT, M. (1961 à 1963) : Essai de classification des cavernes de Suisse. - Stalactite 11 : 149-219, 12 : 251-300, 13 : 315-352.

BACK, W. (1961) : Calcium carbonate saturation in ground water, from routine analyses. - US Geol. Survey Water-Supply Paper 1535-D : 1-13.

BACK, W. (1963) : Preliminary results of a study of calcium carbonate saturation of ground water in central Florida. - Bull. Ass. Intern. d'Hydrologie scient. 8 (3) : 43-51.

BACK, W., CHERRY, R.N., HANSHAW, B.B. (1966) : Chemical equilibrium between the water and minerals of a carbonate aquifer. - Nat. Speleol. Soc. Bull. 28 (3) : 119-126.

BAKER, W.E. (1973) : The role of humic acids from Tasmanian podzolic soils in mineral degradation and metal mobilization. - Geochim. Cosmochim. Acta 37 : 269-281.

BARNES, I., BACK, W. (1964) : Geochemistry of iron-rich ground water of Southern Maryland. - Jour. Geol. 72 (4) : 435-447.

BARSCH, D. (1969) : Studien zur Geomorphogenese des zentralen berner Juras. - Basler Beitr. zur Geogr. 9 : 221 p.

BECK, G.L. (1967) : Quantitative analysis of the Muav aquifer, Grand Canyon National Park, Arizona. - Nat. Speleol. Soc. Bull. 29 (3) : 105.

BEGUIN, C., POCHON, M. (1971) : Contribution à l'étude pétrographique et géochimique des sols des nardaies jurassiennes Nardetum jurassicum. - Bull. Soc. neuchâtel. Sci. nat. 94 : 67-76.

BERNASCONI, R. (1961) : L'évolution physico-chimique du Mondmilch. 4ème contribution à l'étude du Mondmilch. - Mem. Rass. speleo. Ital. 5 : 75-100.

BERNASCONI, R. (1972) : Sur la nature des sécrétions calcaires de quelques Mollusques et d'un Polychète aquatiques cavernicoles. - Stalactite 22 (1) : 24-27.

BERNER, R.A. (1971) : Principles of chemical sedimentology. - Mc Graw-Hill, New-York : 240 p.

BILLES, G., CORTEZ, J., LOSSAINT, P. (1971) : L'activité biologique des sols dans les écosystèmes méditerranéens. I. Minéralisation du carbone. - Rev. Ecol. Biol. Sol 8 (3) : 375-395.

BOEGLI, A. (1964) : Corrosion par mélange des eaux. - Intern. Jour. Speleol. 1 : 61-70.

BOEGLI, A. (1970) : Le Hölloch et son karst. - Supplément No 4 à Stalactite : 109 p.

BOEGLI, A. (1971) : Karstdenudation - das Ausmass des korrosiven Kalkabtrags. - Regio Basiliensis (Basel) 12 (2) : 352-361.

BRAITSCH, O. (1962) : Entstehung und Stoffbestand der Salzlagerstätten. - Mineralogie und Petrographie in Einzeldarstellungen, Band III. Springer-Verlag, Berlin : 232 p.

BRAY, L.G. (1972) : Preliminary oxidation studies on some cave waters from South Wales. - Trans. Cave Research Gr. G.B. 14 (2) : 59-66.

BRICKER, O.P., GARRELS, R.M. (1967) : Mineralogic factors in natural water equilibria. - Principles and applications of water chemistry. John Wiley & Sons, Inc., New-York : 449-469.

BRITT, Jr., R.D. (1962) : Precise automatic spectrophotometric analysis in the low parts per billion range. - Anal. Chem. 34 (13) : 1728-1731.

BURGER, A. (1959) : Hydrogéologie du bassin de l'Areuse. - Thèse. Bull. Soc. neuch. Géogr. 52 (1) : 304 p.

BURGER, A. (1961) : Proposition pour la normalisation de la mesure de la conductibilité électrique de l'eau. - Mém. AIH, Tome IV : 3-5.

BURGER, A., MARCE, A., MATHEY, B., OLIVE, Ph. (1971) : Tritium et oxygène-18 dans les bassins de l'Areuse et de la Serrière (Jura neuchâtelois, Suisse). - Actes Colloque d'hydrologie en pays calcaire, Besançon 1971 : 79-87.

BURGER, A. (1972) : Chimie de la dissolution des roches carbonatées. - Cours d'hydrogéologie karstique, non publié. Centre d'Hydrogéologie, Neuchâtel : 118 p.

CARO, P. (1965) : La chimie du gaz carbonique et des carbonates, et les phénomènes hydrogéologiques karstiques. - Chron. Hydrogéol. BRGM. 1965 (7) : 51-77.

CAUMARTIN, V. (1971 a) : Interprétation biologique du pouvoir corrodant des argiles. - Actes 4e Congr. nat. spél., Neuchâtel 1970 : 88-93.

CAUMARTIN, V. (1971 b) : L'activité microbienne, en grotte, sur supports calcaires. - Actes Colloque d'hydrologie en pays calcaire, Besançon 1971 : 7-11.

CHAUVE, P., DREYFUSS, M. (1971) : Excursion hydrogéologique au Marais de Saône et à la source du Lison. - Actes Colloque d'hydrologie en pays calcaire, Besançon 1971 : 265-276.

CIGNA, A.A., CIGNA, L.R., VIDO, L.L. (1963) : Quelques considérations sur l'effet-sel dans la solubilité des calcaires. - Ann. de Spéléo. 18 (2) : 185-191.

COGLEY, J.G., MC CANN, S.B. (1971) : Chemistry of limestone runoff waters in the High Arctic. - Cave Research Meeting, Hamilton, Ontario 1971. Abstract in : Caves and Karst 13 (5) : 38.

CORBEL, J. (1956) : Le karst du Vercors. - Rev. Géogr. Lyon 31 (3) : 221-241.

CORBEL, J. (1957) : Les karsts du nord-ouest de l'Europe. - Rev. Géogr. Lyon, publ. hors série : 541 p.

CORBEL, J. (1959) : Erosion en terrain calcaire. - Ann. Géogr. 68 : 97-120.

CORBEL, J. (1967) : Les zones du monde écoulant plus de trois mètres d'eau. - Rev. Géogr. de l'Est 4 : 397-401.

CORBEL, J. (1968) : Karsts et glaciers quaternaires. Irlande et Laponie. - Revue Norois 60 : 469-479.

DAVID, F.N. (1938) : Tables of the correlation coefficient. - Biometrika Office, University College, London.

DE BOSSET, C. (1965) : Recherches hydrogéologiques; sondages profonds 1963 - 1965. - Comité de l'Areuse, non publié : 54 p.

DELBROUCK, R. (1969) : De l'influence des acides humiques sur la corrosion des roches calcaires. - Actes 5e Congr. intern. spél., Stuttgart 1969 (à paraître).

DELBROUCK, R. (1971) : Influence climatique sur la corrosion des cavernes. - Actes 4e Congr. nat. spél., Neuchâtel 1970 : 94-97.

DOERFFEL, K. (1966) : Statistik in der analytischen Chemie. - VEB. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig : 211 p.

DONER, H.E., PRATT, P.F. (1969) : Solubility of calcium carbonate precipitated in aqueous solutions of magnesium and sulfate salts. - Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 33 : 690-693.

DUPLESSIS, J.-C. (1967) : Etude isotopique du concrétionnement de l'Aven d'Orgnac, applications à la paléoclimatologie de la région sud - ardéchoise. - Thèse. Fac. Sci. Univ. Paris.

EK, C. (1964) : Note sur les eaux de fonte des glaciers de la Haute Maurienne. Leur action sur les carbonates. - Rev. belge Géogr. 88 (1/2) : 127-156.

EK, C. (1966) : Faible agressivité des eaux de fonte des glaciers : l'exemple de la Marmolada (Dolomites). - Ann. Soc. Géol. Belgique 89 (6) : 177-188.

EK, C., DELECOUR, F., WEISSEN, F. (1968) : Teneur en CO_2 de l'air de quelques grottes belges. Technique employée et premiers résultats. - Ann. de Spéléo. 23 (1) : 243-257.

EK, C., GILEWSKA, S., KASZOWSKI, L., KOBYLECKI, A., OLEKSYNOWA, K., OLEKSYNOWNA, B. (1969) : Some analyses of the CO_2 content of the air in five Polish caves. - Ann. Géomorph., Neue Folge 13 (3) : 267-286.

EK, C., ROQUES, H. (1972) : Dissolution expérimentale de calcaires dans une solution de gaz carbonique. Note préliminaire. - Trans. Cave Research Gr. G.B. 14 (2) : 67-72.

ERASO, A. (1969) : La corrosión climática en las cavernas. - Boletin Geológico y Minero 86 : 564-581.

ERIKSSON, E., KHUNAKASEM, V. (1966) : The chemistry of ground waters. - Ground water problems. Wenner-Gren Center International Symposium Series 11 : 89-122.

ESPIAU, P., LARGUIER, M. (1970) : Utilisation du Carmhograph 8 dans le dosage du carbone des composés humiques des sols. - Bull. Ass. Fr. Etude du sol 4 : 17-26

EXLER, H.J. (1972) : Ausbreitung und Reichweite von Grundwasserverunreinigungen im Unterstrom einer Mülldeponie. - Wasser und Abwasser (GWF) 113 (3) : 101-112.

FAHNRICH, V., SOUKUP, M. (1964) : Beitrag zur UV-spektrophotometrischen Bestimmung von organischen Stoffen im Wasser. - Wasserwirtsch.-Wassertech. 14 (7) : 205-208.

FETH, J.H., ROBERSON, C.E., POLZER, W.L. (1964) : Sources of mineral constituents in water from granitic rocks. Sierra Nevada, California and Nevada. - US Geol. Survey Water-Supply Paper 1535-I : 70 p.

FISHMAN, M.J., DOWNS, S.C. (1966) : Methods for analysis of selected metals in water by atomic absorption. - US Geol Survey Water-Supply Paper 1540-C : 23-45.

GAMS, Y. (1967) : Intensité de la corrosion des roches carbonatées dans les karsts dinarique et alpin slovène (Yougoslavie). - Spelaion Carso 6 : 31-42.

GARRELS, R.M. (1967) : Genesis of some ground waters from igneous rocks. - Researches in Geochemistry, Vol. 2. John Wiley & Sons, Inc., New-York : 405-420.

GARRELS, R.M., CHRIST, C.L. (1967) : Equilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses. - Gauthier-Villars, Paris : 335 p.

GEZE, B. (1973) : Lexique des termes français de spéléologie physique et de karstologie. - Ann. de Spéléo. 28 (1) : 1-20.

GIGON, R., MONNIN, J. (1966) : Inventaire spéléologique du sud-est du département du Doubs. - Ann. de Spéléo. 21 (1) : 269-355.

GINET, R. (1970) : Etude de la condensation atmosphérique saisonnière dans la grotte de Hautecour (Ain, France). - C.R. Acad. Sci. 271 : 1615-1618.

GIRAULT, M. (1967) : Eléments de méthodologie statistique. - Dunod, Paris : 160 p.

GIROU, A. (1970) : Thèse Toulouse No ordre 1015 (extraits dans : GIROU, A. et ROQUES, H. : C.R. Acad. Sci. 268 : 1244).

GIROU, A., ROQUES, H. (1971) : Etude des cinétiques de précipitation des carbonates de calcium. - Bull. Ass. Géographes français 389/390 : 227-233.

GOLWER, A., MATTHESS, G., SCHNEIDER, W. (1969) : Selbstreinigungsvorgänge im aeroben und anaeroben Grundwasserbereich. - Vom Wasser 38 : 64-92.

GRAF, J.-P. (1971) : La forêt et le karst. - Actes 4e Congr. nat. spél., Neuchâtel 1970 : 20-28.

HANDA, B.K. (1970) : Chemistry of manganese in natural waters. - Chem. Geol. 1969/70, 5 (3) : 161-165.

HANSEN, E.H., SCHNITZER, M. (1969) : Zn-dust distillation and fusion of a soil humic and fulvic acid. - Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 33 : 29-34.

HARDER, H., MENSCHEL, G. (1967) : Quarzbildungen am Meeresboden. - Naturwissenschaften 54 (21) : 561.

HARDER, H. (1969) : Illit- und Montmorillonit-Synthese bei niedrigen Temperaturen. - Naturwissenschaften 56 (5) : 279.

HARDER, H., FLEHMIG, W. (1970) : Quartzsynthese bei tiefen Temperaturen. - Geochim. Cosmochim. Acta 34 : 295-305.

HARMON, R.S. (1971) : Preliminary results on the ground-water geochemistry of the Sierra de El Abra region, North-Central Mexico. - Nat. Speleol. Soc. Bull. 33 (2) : 73-85.

HARMON, R.S., HESS, J.W., JACOBSON, R.W., SHUSTER, E.T., HAYGOOD, C., WHITE, W.B. (1972) : Chemistry of carbonate denudation in North

America. - Trans. Cave Research Gr. G.B. 14 (2) : 96-103.

HARNED, H.S., SCHOLE, S.R. (1941) : Deuxième constante de dissociation de l'acide carbonique. - J. Amer. Chem. Soc. 63 : 1706.

HARNED, H.S., DAVIS, R., Jr. (1943) : The ionization constant of carbonic acid in water and the solubility of carbon dioxide in water and aqueous salt solutions from 0 to 50°. - J. Amer. Chem. Soc. 65 : 2030-2037.

HEM, J.D., CROPPER, W.H. (1959) : Survey of ferrous-ferric chemical equilibria and redox potentials. - US Geol. Survey Water-Supply Paper 1459-A : 1-31.

HEM, J.D. (1960 a) : Restraints on dissolved ferrous iron imposed by bicarbonate, redox potential, and pH. - US Geol. Survey Water-Supply Paper 1459-B : 33-55.

HEM, J.D. (1960 b) : Some chemical relationships among sulfur species and dissolved ferrous iron. - US Geol. Survey Water-Supply Paper 1459-C : 57-73.

HEM, J.D. (1960 c) : Complexes of ferrous iron with tannic acid. - US Geol. Survey Water-Supply Paper 1459-D : 75-94.

HEM, J.D. (1961) : Calculation and use of ion activity. - US Geol. Survey Water-Supply Paper 1535-C : 1-17.

HERRIOT, F. (1967) : Le réseau souterrain de Mercy-le-Bas (Meurthe-et-Moselle). - Spelunca (4e série) 7 (4) : 262-268.

HOLDEN, W.S. (1970) : Water treatment and examination. - J. and A. Churchill, London : 513 p.

HOLLAND, H.D., BORCSIK, M., MUNOZ, J., OXBURGH, U.M. (1963) : The coprecipitation of Sr^{+2} with aragonite and of Ca^{+2} with strontianite between 90° and 100° C. - Geochim. Cosmochim. Acta 27 : 957-977.

HOLLAND, H.D., KIRSIPU, T.V., HUEBNER, J.S., OXBURGH, U.M. (1964) : On some aspects of the chemical evolution of cave waters. - Jour. Geol. 72 : 36-67.

HOLLY, F. (1958) : Examination of underground karstwater-systems by chemical methods. - Actes 2e Congr. intern. spél., Bari 1958, tome I : 485-495.

JACOBSON, R.L., LANGMUIR, D. (1970) : The chemical history of some spring waters in carbonate rocks. - Groundwater 8 (3) : 5-9.

JACOBSON, R.L., LANGMUIR, D., O'BRIEN, Ph.J. (1971) : Factor analysis of carbonate groundwater chemistry. - Cave Research Meeting, Hamilton, Ontario 1971. Abstract in : Caves and Karst 13 (5) : 42.

JACOBSON, R.L., LANGMUIR, D. (1972) : An accurate method for calculating saturation levels of ground waters with respect to calcite and dolomite. - Trans. Cave Research Gr. G.B. 14 (2) : 104-108.

JACOT-GUILLARMOD, C. (1909) : Carte des bassins fermés du Jura. - Serv. topogr. fédéral.

JANDA, R.J. (1971) : An evaluation of procedures used in computing chemical denudation rates. - Geol. Soc. Amer. Bull. 82 : 67-80.

JENNINGS, J.N. (1971) : Karst. - An Introduction to systematic geomorphology, Vol. 7. The MIT. Press : 252 p.

JENSEN, O.J. (1963) : Direct P O_2 and P CO_2 measurement. - Laboratorium 1963 (3) : 2-7.

KINSMANN, D.J.J., HOLLAND, H.D. (1969) : The co-precipitation of cations with $CaCO_3$. IV. The co-precipitation of Sr^{+2} with aragonite between 16° and 96° C. Geochim. Cosmochim. Acta 33 : 1-17.

KIRALY, L. (1968) : Eléments structuraux et alignement de phénomènes karstiques (région du gouffre du Petit-Pré de Saint-Livres, Jura vaudois). - Bull. Soc. neuchâtel. Sci. nat. 91 : 127-146.

KIRALY, L. (1969 a) : Anisotropie et hétérogénéité de la perméabilité dans les calcaires fissurés. - Eclogae Geol. Helv. 62 (2) : 613-619.

KIRALY, L. (1969 b) : Statistical analysis of fractures (Orientation and density). - Geol. Rundschau 59 (1) : 125-151.

KIRALY, L. (1969 c) : Bref commentaire à la carte structurale de la surface Argovien - Séquanien dans le canton de Neuchâtel. - Bull. Soc. neuchâtel. Sci. nat. 92 : 71-72, avec 1 carte structurale.

KIRALY, L. (1970) : L'influence de l'hétérogénéité et de l'anisotropie de la perméabilité sur les systèmes d'écoulement. - Bull. Ver. Schweiz. Petrol.-Geol. u. -Ing. 37 (91) : 50-57.

KIRALY, L., MATHEY, B., TRIPET, J.-P. (1971) : Fissuration et orientation des cavités souterraines. Région de la grotte de Milandre (Jura tabulaire). - Bull. Soc. neuchâtel. Sci. nat. 94 : 99-114.

KIRALY, L., SIMEONI, G.-P. (1971) : Structure géologique et orientation des cavités karstiques : la grotte de "Chez le Brandt" (Jura neuchâtelois). - Bull. Soc. neuchâtel. Sci. nat. 94 : 91-97.

KIRALY, L. (1973) : Notice explicative de la carte hydrogéologique du canton de Neuchâtel. - Supplément au Bull. Soc. neuchâtel. Sci. nat. 96 : 16 p., 1 carte, 1 tableau hors-texte.

KITANO, Y. (1962) : A study of the polymorphic formation of calcium carbonate in thermal springs with an emphasis on the effect. - Bull. Chem. Soc. of Japan 35 : 1980.

KNUCHEL, F. (1969) : Beobachtungen im Karrenfeld der Sieben Hengste. - Actes 3e Congr. nat. spél., Interlaken 1967 : 19-22.

KNUCHEL, F. (1972) : Färbung des unterirdischen Abfluss der Schrattenfluh (LU). - Supplément No 7 à Stalactite : 32 p.

KRAUSKOPF, K.B. (1967) : Introduction to geochemistry. - Mc Graw-Hill, New-York : 706 p.

KUBLER, B. (1962) : Etude pétrographique de l'Oehningien (Tortonien) du Locle (Suisse occidentale). - Beitr. Mineral. u. Petrogr. 8 : 267-314.

KUBLER, B. (1972) : Le sel, agresseur méconnu de notre environnement. Note de géochimie de l'environnement. - Bull. Soc. neuchâtel. Sci. nat. 95 : 133-163.

LANGELIER, W.F. (1936) : The analytical control of anti-corrosion water treatment. - J. Amer. Water Works Ass. 28 : 1500.

LE GUERN, F. (1969) : Observations géologiques dans le gouffre du Petit-Pré de Saint-Livres (Bière, VD). - Actes 3e Congr. nat. spél., Interlaken 1967 : 44-50.

LELONG, C. (1957) : L'Europe centrale. - L'Europe, Géographie en deux volumes. Société Continentale d'Editions Modernes Illustrées, Paris, tome II : 435-479.

LIEVRE, L. (1940) : Le Karst jurassien. Hydrologie de la Haute-Ajoie et découverte d'une rivière souterraine du Jura bernois. - Le Jura SA., Porrentruy : 158 p.

LINDQVIST, J., BERGMAN, B. (1966) : Differential spectrophotometry on humic acids. - Acta Chem. Scand. 20 (3) : 918-920.

LIPPMANN, F. (1973) : Sedimentary carbonate minerals. - Springer-Verlag, Berlin : 228 p.

MARONNY, G. (1961) : pH des mélanges de carbonate de lithium, bicarbonate de potassium et chlorure de potassium. - Communication à la section de Poitiers de la Soc. Chim. de France. Résumé dans : Bull. Soc. Chim. Fr. 5 : 893.

MATHEY, B., SIMEONI, G.-P. (1971 a) : Fluctuations du niveau piézométrique dans les réservoirs calcaires du Jura neuchâtelois. - Bull. Soc. neuchâtel. Sci. nat. 94 : 115-118.

MATHEY, B., SIMEONI, G.-P. (1971 b) : Méthode de calcul du débit chimique. Application à une source karstique. - Actes Colloque d'hydrologie en pays calcaire, Besançon 1971 : 177-191.

MATHEY, B., SIMEONI, G.-P. (1972) : Etude de la vitesse de circulation de l'eau dans un aquifère calcaire par essais de traçage (Bassin de la Serrière, NE). - Bull. Soc. neuchâtel. Sci. nat. 95 : 173-180.

MAXEY, G.B., MIFFLIN, M.D. (1966) : Occurence and movement of ground water in carbonate rocks of Nevada. - Nat. Speleol. Soc. Bull. 28 (3) : 141.

MAZOR, E., MERO, F. (1969) : Geochemical tracing of mineral and fresh water sources in the Lake Tiberias basin, Israël. - Jour. Hydrology 7 : 276-317.

MEYBECK, M. (1970) : Bilan hydrochimique et géochimique du Lac Léman. - Thèse. Fac. Sci. Univ. Paris : 245 p.

MILLER, R.A., TROXELL, J., LEOPOLD, L.B. (1971) : Hydrology of two small basins in Pennsylvania before urbanization. - US Geol. Survey Prof. Paper 701-A : 57 p.

MILLOT, G. et al. (1971) : Géochimie des altérations. - Rapport DGRST. Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr. 24 (4) : 181-217.

MINET, A. (1971) : Etude préliminaire de la région des Sieben Hengste. Actes 4e Congr. nat. spél., Neuchâtel 1970 : 35-48.

MIOTKE, F.D. (1971 a) : Measurement of CO_2 in soil atmospheres : procedure, results and significance in karst studies. - Cave Research Meeting, Hamilton, Ontario 1971. Abstract in : Caves and Karst 13 (5) : 42.

MIOTKE, F.D. (1971 b) : Development of karst plains in Puerto Rico : an interpretation supplemented by analysis of water samples. - Cave Research Meeting, Hamilton, Ontario 1971. Abstract in Caves and Karst 13 (5) : 43.

MIOTKE, F.D., PALMER, A.N. (1972) : Genetic relationship between caves and landforms in the Mammoth Cave National Park area. - Geographischer Institut der Technischen Universität Hannover : 69 p.

MISEREZ, J.-J. (1969) : Utilisation d'une électrode spéciale pour la mesure de P CO_2 dans les eaux et l'atmosphère. Application à l'étude des phénomènes karstiques du Jura suisse. - Stalactite 19 (2) : 31-46 (également publié dans : Actes 5e Congr. intern. spél., Stuttgart 1969, tome 3 : S 55/1-11).

MISEREZ, J.-J. (1970 a) : Corrélations Na/K dans les eaux karstiques du Jura. Application aux diagrammes d'équilibre des systèmes Na_2O - resp. K_2O - CO_2 - H_2O et Na_2O - resp. K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O. - Z. deutsch. geol. Ges. Sonderh. Hydrogeol. Hydrogeochem. : 161-181 (également publié dans : Ann. de Spéléo. 25 (4) : 741-763).

MISEREZ, J.-J. (1970 b) : Les travaux du Club Jurassien aux Sieben Hengste (Eriz, BE) . - Le Petit Rameau de Sapin 41 (3) : 17-23.

MISEREZ, J.-J. (1971 a) : Premier bilan des indices de saturation en carbonates dans le bassin supérieur de l'Areuse (NE). - Actes 4e Congr. nat. spél., Neuchâtel 1970 : 104-120.

MISEREZ, J.-J. (1971 b) : Note géochimique : Utilisation d'une électrode spéciale pour la mesure de P CO_2 dans les eaux et l'atmosphère d'un karst. - L'Electron, revue spéléologique belge 1971 (2) : 39-48.

MISEREZ, J.- J. (1973) : Sept ans d'explorations aux Sieben Hengste : une difficile et patiente aventure. - Cavernes 17 (1) : 7-22.

MOHLER, H., HARTNAGEL, J. (1939) : Neuere Ansichten über die Aggressivität des Wassers, mit praktischen Beispielen. - Gas- und Wasserfach. 19 (6) : 121-127.

MOORE, W.J. (1965) : Chimie physique. - Dunod, Paris : 1021 p.

MOREHOUSE, D.F. (1968) : Cave development via the sulfuric acid reaction. - Nat. Speleol. Soc. Bull. 30 (1) : 1.

MORNOD, L., BERTRAND, J., BARRAUD, J.-P. (1970) : Construction du premier puits profond à grand diamètre dans le karst jurassien suisse, à Moutier. - Gaz-Eaux-Eaux usées 1970 (10) : 3-11.

MUXART, R., STCHOUZKOY, T., FRANCK, J.-C. (1965 - 1968) : Analyses physico-chimiques d'eaux karstiques; résultats analytiques. - Spelaion Carso (succession de nombreux articles, traitant région par région, notamment le Jura) 1 : 2-34; 4 : 50; 5 : 23-24, 30-31; 6 : 44-45.

MUXART, R., STCHOUZKOY, T. (1969) : Contribution à l'étude de la dissolution des calcaires dans les eaux naturelles. - Ann. de Spéléo. 24 (4) : 639-651.

MUXART, R., STCHOUZKOY-MUXART, T. (1971) : Contribution à l'étude de la dissolution des calcaires par les eaux de ruissellement. - Actes 4e Congr. nat. spél., Neuchâtel 1970 : 121-124.

NAGEL, G. (1969) : CO_2 - Gehalte der Bodenluft in Spitzbergen. Messergebnisse und Methoden. - Actes 5e Congr. intern. spél., Stuttgart 1969 (à paraître).

NAKAYAMA, F.S. (1969) : Theoretical consideration of the calcium sulfate - bicarbonate - carbonate interrelation in soil solution. - Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 33 : 668-672.

NAYLOR, D.V., OVERSTREET, R. (1969) : Sodium-calcium exchange behavior in organic soils. - Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 33 : 848-851.

OBORN, E.T. (1960) : Iron content of selected water and land plants. - US Geol. Survey Water-Supply Paper 1459-G : 191-211.

OBORN, E.T., HEM, J.D. (1961) : Microbiologic factors in the solution and transfert of iron. - US Geol. Survey Water-Supply Paper 1459-H : 213-235.

OBORN, E.T., HEM, J.D. (1962) : Some effects of the larger types of aquatic vegetation on iron content of water. - US Geol. Survey Water-Supply Paper 1459-I : 237-268.

ONDE, H. (1958) : La Suisse. - Géographie Universelle Larousse. Librairie Larousse, Paris, tome I : 183-193.

PATERSON, K. (1972) : Responses in the chemistry of spring waters in the Oxford region to some climatic variables. - Trans. Cave Research Gr. G.B. 14 (2) : 132-140.

PEDRO, G. (1968) : Contribution expérimentale à l'étude du rôle du calcaire dans l'évolution géochimique des sols. - 9 th. Int. Congr. of Soil Sci. Trans., Adelaïde, Vol. IV : 511-522.

PEDRO, G., MELFI, A.J. (1970) : Recherches expérimentales sur le comportement des hydrates ferriques et des constituants silico-ferriques

amorphes en milieu lessivé. - Pédologie 20 (1) : 5-33.

PERKIN-ELMER Corp. (1964) : Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry. - Norwalk, Conn. (réédition en 1968).

PERSOZ, F., KUBLER, B. (1968) : Etude pétrographique des roches carbonatées : La limite Jurassique - Crétacé dans quelques sondages et affleurements du Jura neuchâtelois. - Eclogae geol. Helv. 61 (2) : 504-507.

PERSOZ, F., STEINHAUSER, N. (1970) : Microfaciès, pétrographie et géochimie du Crétacé inférieur de Molard de Vions (Jura méridional). - C.R. des Séances, SPHN., Genève, NS 5 (2/3) : 177-190.

PERSOZ, F. (1973) : Note sur la distribution des dolomites du Jura méridional neuchâtelois. - Bull. Soc. neuchâtel. Sci. nat. 96 : 149-162.

PETREQUIN, P. (1965) : Le gouffre de Montaigu et le bassin d'alimentation de la résurgence du Château à Chatillon-sous-Maîche (Doubs). - Spelunca (4e série) 5 (1) : 17-20.

PICKNETT, R.G. (1964) : A study of calcite solutions at 10° C. - Trans. Cave Research Gr. G.B. 7 (1) : 39-62.

PICKNETT, R.G. (1972) : The pH of calcite solutions with and without magnesium carbonate present, and the implications concerning rejuvenated aggressiveness. - Trans. Cave Research Gr. G.B. 14 (2) : 141-150.

PINTA, M. (1971) : Spectrométrie d'absorption atomique. - Masson et Cie et ORSTOM., Paris : 793 p. (2 vol.).

PITTY, A.F. (1966) : An approach to the study of karst water, illustrated by results from Poole's Cavern, Derbyshire. - Univ. of Hull, Occ. Papers in Geography No 5 : 70 p.

PITTY, A.F. (1968) : Some notes on the use of calcium hardness measurements in studies of cave hydrology. - Trans. Cave Research Gr. G.B. 10 (2) : 115-120.

PITTY, A.F. (1971) : Rate of uptake of calcium carbonate in underground karst water. - Geol. Mag. 108 (6) : 537-543.

POCHON, M. (1973) : Apport allochtone dans les sols jurassiens (Jura vaudois et Jura neuchâtelois). - Bull. Soc. neuchâtel. Sci. nat. 96 : 135-147.

POLLI, S. (1953) : Meteorologia ipogea nella Grotta Gigante presso Trieste. - Actes 1er Congr. intern. spél., Paris 1953, tome II, section 2 : 307-319.

POLLI, S. (1964) : Meteorologia ipogea nella grotta "C. Doria" del Carso di Trieste. Trienno 1960-62. - Atti e Mem. della Comm. Grotte "E. Boegan" 4 : 1-17.

POLLI, S. (1969) : Meteorologia ipogea nella grotta "C. Doria" del Carso di Trieste. Quincuennio 1963-67. - Atti e Mem. della Comm. Grotte "E. Boegan" 9 : 87-98.

PORTMANN, J.-P. (1967) : Qu'attendre de la géologie du Quaternaire? - Bull. Soc. neuchâtel. Sci. nat. 90 : 285-290.

RANKAMA, K., SAHAMA, Th.G. (1950) : Geochemistry. - The University of Chicago Press : 912 p.

RENAULT, Ph. (1967 et 1968) : Contribution à l'étude des actions mécaniques et sédimentologiques dans la spéléogenèse. - Ann. de Spéléo. 22 (1) : 5-21, 22 (2) : 209-267, 23 (1) : 259-307, 23 (3) : 529-596.

ROBIER, J. (1966) : L'analyse chimique et physico-chimique de l'eau. - Dunod, Paris : 412 p.

ROQUES, H. (1959) : Sur la répartition du CO_2 dans les karsts (1er mémoire). - Ann. de Spéléo. 14 (1/2) : 9-22.

ROQUES, H. (1961) : Eléments pour une cinétique des phénomènes karstochimiques. - Ann. de Spéléo. 16 (4) : 329-339.

ROQUES, H. (1962 a) : Appareillages pour le dosage de CO_2 dans les mélanges gazeux (Note de laboratoire). - Ann. de Spéléo. 17 (3) : 455-467.

ROQUES, H. (1962 b) : Considérations théoriques sur la chimie des carbonates. - Ann. de Spéléo. 17 : 11-41 (1er mémoire), 241-284 (2me mémoire), 463-467 (3me mémoire).

ROQUES, H. (1963) : Sur la répartition du CO_2 dans les karsts (2me mémoire). - Ann. de Spéléo. 18 (2) : 141-184.

ROQUES, H. (1964) : Contribution à l'étude statique et cinétique des systèmes gaz carbonique - eau - carbonate. - Thèse. Ann. de Spéléo. 19 (2) : 255-484.

ROQUES, H. (1969) : Problèmes de transferts de masse posés par l'évolution des eaux souterraines. - Ann. de Spéléo. 24 (3) : 455-494.

SCHARDT, H. (1904) : Origine de la source de l'Areuse (la Doux). - Mél. géol. 5e fasc. Bull. Soc. neuchâtel. Sci. nat. 32 : 118-139.

SCHMITT, C. (1955) : Contribution à l'étude du système chaux - carbonate de calcium - acide carbonique - eau. - Thèse, Rennes, Série B, No 12 (publiée également dans : L'Eau No 11, 1956).

SCHMITT, H.H., éditeur (1962) : Equilibrium diagrams for minerals. - The Geological Club of Harvard, Cambridge, Massachusetts.

SCHOELLER, H. (1956) : Géochimie des eaux souterraines. Application aux eaux des gisements de pétrole. - Editions Technip, Paris : 213 p.

SCHOELLER, H. (1962) : Les eaux souterraines. - Masson, Paris : 642 p.

SCHOELLER, H. (1965) : Sur la limitation de la circulation en profondeur dans le karst. - Chron. Hydrogéol. BRGM. 1965 (7) : 43-49.

SCHOELLER, H. (1969) : L'acide carbonique des eaux souterraines. - Bull. BRGM.(deuxième série) Section III, 1969 (1) : 1-32.

SHUSTER, E.T., WHITE, W.B. (1971) : Seasonal fluctuations in the chemistry of limestone springs : A possible means for characterizing carbonate aquifers. - Jour. Hydrology 14 (2) : 93-128.

SIMEONI, G.-P. (1971) : Rapport hydrogéologique sur le forage d'un puits d'exploitation d'eau dans une nappe en terrain calcaire à La Brévine (NE). - Centre d'Hydrogéologie, Neuchâtel, rapport non publié : 18 p.

SINGER, Ph.C., STUMM, W. (1970) : The solubility of ferrous iron in carbonate-bearing waters. - J. Amer. Water Works Assoc. 62 (3) : 198-202.

STANISAVLIEVICI, L. (1966) : Messung der Wasserverschmutzung durch die Spektralanalyse. - Wärme 72 (3) : 98-100.

STCHOUZKOY-MUXART, T. (1971) : Contribution à l'étude de la solubilité de la calcite dans l'eau en présence d'anhydride carbonique, à 20° C et 30° C. - Bull. Ass. Géographes français 389/390 : 215-226.

STELCL, O., VLCEK, V., PISE, J. (1969) : Limestone solution intensity in the Moravian Karst. - Problems of the karst denudation, Brno 1969, Suppl. 5e Congr. intern. spél., Stuttgart 1969 : 71-87.

STENNER, R.D. (1969) : The measurement of the aggressiveness of water towards calcium carbonate. - Trans. Cave Research Gr. G.B. 11 (3) : 175-200.

STUMM, W., MORGAN, J.J. (1970) : Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. - Wiley - Interscience, New-York : 583 p.

SUESS, E. (1970) : Interaction of organic compounds with calcium carbonate. I. Association phenomena and geochemical implications. - Geochim. Cosmochim. Acta 34 : 157-168.

SWAIN, F.M. (1970) : Non-marine organic geochemistry. - Cambridge University Press : 445 p.

TARDY, Y. (1966) : Mobilité relative des éléments au cours des phénomènes d'altération de quelques roches cristallines. - Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr. 19 (3/4) : 255-270.

TARDY, Y. (1969) : Géochimie des altérations. Etude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. - Thèse. Fac. Sci. Strasbourg et Mém. Serv. Carte géol. Als. Lorr. 31 : 199 p.

TERJESEN, S.G., ERGA, O., THORSEN, G., VE, A. (1961) : The inhibitory action of metal ions on the formation of calcium bicarbonate by the

reaction of calcite with aqueous carbon dioxide. - Chem. Eng. Sci. 14 : 277.

TILLMANS, J. (1932) : Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. - Verlag W.Knapp, Halle : 252 p.

TOMMASINI, T., CANDOTTI, P. (1968) : Due campagne meteorologiche per la conoscenza del clima profondo nella grotta di Padriciano No 12 V.G. - Atti e Mem. della Comm. Grotte "E. Boegan" 8 : 59-78.

TOMMASINI, T. (1969) : Piovosita' esterna e stillicidio nella grotta Gigante sul Carso Triestino. - Atti e Mem. della Comm. Grotte "E. Boegan" 9 : 99-105.

TRIPET, J.-P. (1972) : Etude hydrogéologique du bassin de la source de l'Areuse (Jura neuchâtelois). Thèse. Neuchâtel : 183 p.

TROMBE, F. (1952) : Traité de Spéléologie. - Payot, Paris : 376 p.

USDOWSKI, H.E. (1967) : Die Genese von Dolomit in Sedimenten. - Springer-Verlag, Berlin : 95 p.

VUILLE, A. (1963) : Extension du glacier du Rhône dans les Montagnes neuchâteloises à l'époque rissienne. - Bull. Soc. neuch. Géogr. 53 (13) : 45-66.

WEYER, K.U. (1972) : Ermittlung der Grundwassermengen in den Festgesteinen der Mittelgebirge aus Messungen des Trockenwetterabflusses. - Thèse. Bonn : 143 p.

WEYL, P.K. (1958) : The solution kinetics of calcite. - Jour. Geol. 66 : 163-176.

WHITE, D.E., HEM, J.D., WARING, G.A. (1963) : Chemical composition of subsurface waters. - US Geol. Survey Prof. Paper 440-F : 1-64.

WILLARD, H.H., MERITT, Jr., L.L., DEAN, J.A. (1965) : Méthodes physiques de l'analyse chimique. - Dunod, Paris : 688 p.

ZEHENDER, F., STUMM, W., FISCHER, H. (1956) : Freie Kohlensäure und pH von Wasser im Calciumkarbonat - Löslichkeitsgewicht. - Gas- und Wasserfach. 36 (11) : 269-275.

Les références des articles, annuaires, notes de laboratoire et rapports internes, explicitées dans le texte, ne sont pas reprises.